

**Über die Struktur von Rekombinationszentren
und Haftstellen bei der Lumineszenz
Li-dotierter ZnO-Einkristalle**

von
Dieter Zwingel
aus
Nürnberg

1971 № 134

**Über die Struktur von Rekombinationszentren
und Haftstellen bei der Lumineszenz
Li-dotierter ZnO-Einkristalle**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Dieter Zwingel

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1971

Dekan: Universitätsprofessor Dr.W.J a e n i c k e

Erstberichterstatter: Universitätsprofessor Dr.E.M o l l w o

Zweitberichterstatter: Universitätsprofessor Dr.H.W e g e n e r

Gliederung

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Aufbau und Präparation der Kristalle	3
2.1	Cryostat und Kristallträger	3
2.1.1	Mechanischer Aufbau	3
2.1.2	Heizung	6
2.1.3	Heizungsregelung	7
2.2	Anregung der Lumineszenz	8
2.3	Registrierung der Thermolumineszenz	9
2.4	Präparation und Dotierung der Kristalle	10
3.	Thermolumineszenzmessungen ohne Berücksichtigung der Polarisierung	14
3.1	Thermolumineszenz bei verschiedener Dotierung	14
3.2	Spektrale Verteilung der Thermolumineszenz	21
3.3	Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Thermolumineszenz	26
4.	Elektrische Leitfähigkeit der Li-dotierten Kristalle	29
4.1	Gleichgewichtsleitfähigkeit als Funktion der Dotierung	29
4.2	Photoleitung	33
4.3	Thermisch stimulierte Leitfähigkeit	34
4.4	Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Leitfähigkeit	38
5.	Polarisierung der gelben Emission	
5.1	Polarisierung der Thermolumineszenz	40
5.2	Polarisierung des Nachleuchtens bei 4°K	42
6.	ESR-Messungen	45
6.1	Vergleich zwischen ESR-Signal und Thermolumineszenz	45
6.2	Vergleich zwischen ESR-Signal und Lumineszenz während des Nachleuchtens	48
7.	Spezielle optische Eigenschaften des Li-Zentrums	53
7.1	Isotopieeffekte beim Abklingen der gelben Lumineszenz	53
7.2	Einfluß von zusätzlicher Anregung im sichtbaren Spektralbereich und im nahen IR	55

8. Diskussion eines Modelles für die Rekombinationsmechanismen und für die Elektronenhaftstellen der Thermolumineszenz	60
8.1 Einfluß von Paarrekombination	60
8.1.1 Auswirkung der Paarrekombination auf den Polarisationsgrad	60
8.1.2 Einfluß der Paarrekombination auf die spektrale Verteilung der Lumineszenz	68
8.1.3 Einfluß der Paarrekombination auf das Abklingen der Gleichgewichtslumineszenz	72
8.1.4 Erklärung des Haftstellenspektrums aus der Paarverteilung	74
8.2 Leitungsmechanismus der Photoleitung	80
8.3 Einfluß von Cu-Dotierung auf die Thermolumineszenz	83
8.4 Zusammenfassung	88
ANHANG I Zur Berechnung der Haftstellentiefe	90
ANHANG II Zur Berechnung des Polarisationsgrades	97
ANHANG III Zur Berechnung der Paarkonzentration	101
Kurze Zusammenfassung	104
Literaturverzeichnis	

Über die Struktur von Rekombinationszentren und Haftstellen bei der Lumineszenz Li-dotierter ZnO-Einkristalle

1. Einleitung

ZnO zeigt nach Anregung mit kurzwelligem Licht (im ultravioletten Spektralbereich) bei tiefer Temperatur und darauffolgendem Aufheizen eine charakteristische Thermolumineszenz. Über diese Emission wurden an Sinterproben und Einkristallen schon verschiedene Arbeiten durchgeführt für den Temperaturbereich $T \geq 90$ K. [1..6] . Wenn die Anregung bei 90 K erfolgt, so beobachtet man meist 2 Maxima, deren Lage je nach verwendeter Aufheizgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ mit 90-110 K und 120-150 K angegeben wird ($0.1 \text{ grd/sec} < \dot{\varphi} < 4 \text{ grd/sec}$). Die spektrale Verteilung der Thermolumineszenz ist offenbar mit dem sichtbaren Anteil der Gleichgewichtslumineszenz des ZnO korreliert . In diesem Spektralbereich zeigt ZnO zwei charakteristische Emissionsbanden. Es sind dies die grüne und gelbe Lumineszenz mit einem Maximum bei 525 bzw. 615 m μ . Die grüne Emission (525 m μ) wurde bereits früher von mehreren Autoren verschiedenen Zentren zugeordnet [7..10] und kürzlich endgültig als Übergang am substitutionell eingebauten, einem neutralen Acceptor ähnlichen Zentrum Cu^{++} identifiziert [12] .

Die Identifikation der gelben Bande gestaltete sich dagegen viel schwieriger, da diese normalerweise wesentlich schwächer als die grüne Bande ist und nur als Verbreiterung deren langwelliger Flanke in Erscheinung tritt. Auch für die gelbe Lumineszenz liegen verschiedene Erklärungsversuche vor [12..16] , von denen jedoch nur einer [16] mit dem im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell vereinbar ist. Durch verschiedene Präparationsmethoden kann man das Intensitätsverhältnis der gelben und grünen Emission verschieben, besonders durch Wasserstofftemperung und Li-Dotierung [16,17] . Die bisherigen Ergebnisse ließen jedoch keinen eindeutigen Schluß auf das für die gelbe Emission verantwortliche Zentrum zu.

Es wurde aber schon in früheren Arbeiten beobachtet, daß die bei der Thermolumineszenz des ZnO auftretenden Maxima eine verschiedene spektrale Verteilung aufwiesen [3,4,6], nämlich daß das 95K-Maximum der grünen, das 120K-Maximum der gelben Emission entsprach. Somit bietet sich die Messung der Thermolumineszenz als eine Methode an, die gelbe Emission des ZnO getrennt von der grünen untersuchen zu können.

Das Ziel dieser Arbeit sollte es deshalb sein, nicht nur Aussagen über die für die Thermolumineszenz verantwortlichen flachen Haftstellen im ZnO zu machen, sondern darüberhinaus die für die gelbe Emission verantwortliche Störstelle zu identifizieren.

Die Experimente, welche bisher zur Thermolumineszenz und ihrer spektralen Verteilung durchgeführt worden waren, führten hauptsächlich aus 2 Gründen nicht zu schlüssigen Ergebnissen.

Einmal wurden sie meist an Pulverproben gemessen [2,3,4,5] wobei nach den im Zuge dieser Arbeit gemachten Erfahrungen die Gefahr sehr groß ist, daß während der Präparation eine erhebliche Konzentration von Störstellen eingeschleppt wird. Eine Messung der Thermolumineszenz, die ja von sehr flachen, nicht unbedingt störstellenspezifischen Haftstellen verursacht wird, ist unter diesen Bedingungen nicht von großer Aussagekraft. Außerdem schließen die Messungen an Sinterkörpern eine Untersuchung der Polarisierung der Lumineszenz aus, welche gerade bei der gelben Emission des ZnO zu sehr charakteristischen Ergebnissen führt.⁺⁾

Die 2. Ursache der bisher unbefriedigenden Ergebnisse liegt darin, daß ZnO-Einkristalle nicht in der erforderlichen Reinheit verfügbar waren. Zwar wurden am hiesigen Institut schon früher Thermolumineszenzmessungen an ZnO-Einkristallen durchgeführt, doch sind erst jetzt durch ein neues Züchtungsverfahren saubere Kristalle verfügbar, an denen eine gezielte Dotierung mit Stör-

⁺⁾ Es wurde im Zuge dieser Arbeit als Kontrollmessung die Glowkurve eines ZnO-Sinterkörpers registriert, der bei 750 °C aus dem zur Züchtung unserer Kristalle verwendeten Merck-Pulver hergestellt worden war. Nach Anregung bei He-Temperatur ergab sich eine Glowkurve mit einem Maximum bei 50 K und einem sehr breiten, fast linearen Abfall bis etwa 160 K, der nur bei 140 K eine Andeutung eines diskreten Maximums zeigte. Diese Messung verdeutlicht im Gegensatz zu den an Einkristallen gefundenen Ergebnissen die Fragwürdigkeit der Messung von Glowkurven an Pulver- oder Sinterproben.

stellenkonzentrationen von $\geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ möglich ist [18] . Erst durch solche Dotierungsversuche konnte die Lumineszenz und Thermolumineszenz bestimmten Zentren zugeordnet werden. Es wird in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Thermolumineszenz von ZnO im wesentlichen durch Rekombination an substitutionell eingebautem Li und Cu verursacht wird. (Es wird im Zuge dieser Arbeit noch gezeigt werden, daß damit auch die früher an stärker verunreinigten Kristallen erhaltenen Ergebnisse in Einklang gebracht werden können).

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß eine Messung der Thermolumineszenz allein, wenn sie sich darauf beschränkt, nur Aussagen über Haftstellen und die Kinetik ihrer Füllung und Entleerung zu machen, wegen der Vielzahl der beteiligten Parameter in seltenen Fällen zu befriedigenden Ergebnissen führt. Sie kann jedoch ein sehr starkes Hilfsmittel zur Identifikation der beteiligten Rekombinationszentren sein, wenn man sie mit anderen experimentellen Methoden verknüpft. Dazu bietet sich besonders die Messung der Elektronen-Spin-Resonanz an, wie sie für ZnO bereits von Kasai [19] vorgeschlagen wurde oder die Messung der Polarisierung der Emission, wie sie beim ZnS von Shionoya durchgeführt wurde [20] . Dieser Aspekt der Verbindung von Thermolumineszenzmessungen mit anderen physikalischen Meßmethoden lag auch der vorliegenden Arbeit zugrunde.

2. Experimenteller Aufbau und Präparation des Versuchsmaterials

2.1 Cryostat und Kristallträger

2.1.1 Mechanischer Aufbau

In der beschriebenen Apparatur erfolgte die Anregung der Kristalle bei He-Temperatur. Anschließend wurde bei Erwärmung der Proben bis Zimmertemperatur die Thermolumineszenz gemessen. Es wurde gefordert, daß der Aufheizvorgang bei jeder Zwischentemperatur angehalten und der Kristall auf dieser Zwischentemperatur längere Zeit belassen werden konnte. Ferner sollten die Kristalle von einer Zwischentemperatur rasch wieder abgekühlt und anschließend erneut aufgeheizt werden können, was für die bekannten Meßmethoden

der "initial rise" und "fractional glow" Technik wichtig ist. Die Aufheizgeschwindigkeit $\varphi = dT/dt$ sollte normalerweise konstant, bei Bedarf außerdem aber auch programmierbar sein. Um diese Forderungen zu erfüllen, wurde ein Cryostat gebaut, in dem die Kristalle auf einem beweglichen Kristallträger montiert waren. Dieser Kristallträger konnte über einen Wärmeschalter mit dem He-Bad in thermischen Kontakt gebracht werden und während des Aufheizens von ihm getrennt werden. Die Heizung des Kristallträgers erfolgte durch eine elektrische Widerstandsheizung, da man dadurch ein sehr flexibles und einfaches System erhält. Die Verwendung eines variablen Kaltgasstromes zur Abkühlung und Erwärmung der Probe hätte die Anwendung mechanischer und damit störanfälliger Ventile bedingt, die für eine automatische Aufheizregelung einen höheren Aufwand verlangt hätten. Um den mechanischen Aufbau einfach zu halten, wurde auch bei dem Wärmeschalter von der Verwendung eines Austauschgases abgesehen (Ventile!). Der Wärmekontakt wurde zwischen 2 plangeschliffenen Metallplatten, die mit hohem Druck zusammengepreßt wurden, erreicht. Als Alternative zur Verwendung eines Wärmeschalters könnte man das Prinzip des Gegenheizens anwenden, d.h. die Kristalltemperatur durch den Temperaturgradienten längs eines schlecht wärmeleitenden Kristallträgers einstellen, dessen eines Ende mit dem He-Bad verbunden ist und dessen anderes Ende erwärmt wird. Da die Kristalltemperatur möglichst trägheitslos der Änderung der Heizleistung folgen sollte und He-Verluste klein bleiben sollten, wurde diese Methode nicht angewandt.

Das Prinzip des Kühleinsatzes ist in Fig.1 dargestellt. Die Kristalle wurden auf einem Cu-Träger befestigt, der auf einem Cu-Klotz aufgeschraubt wurde. Zur Befestigung der Kristalle wurde der thermisch und elektrisch gut leitende Kitt "Hydrokollag" der Fa. Riedel-de-Haen verwendet. Mit diesem Kitt lassen sich Flächenkontakte auf ZnO herstellen, die selbst bei He-Temperatur fast sperrfrei sind. Zur Leitfähigkeitsmessung der Kristalle war auf den Cu-Trägern eine isolierte Elektrode befestigt, auf welcher ein Ende des Kristalles aufgekittet wurde; das andere war direkt mit dem Cu-Träger verbunden.

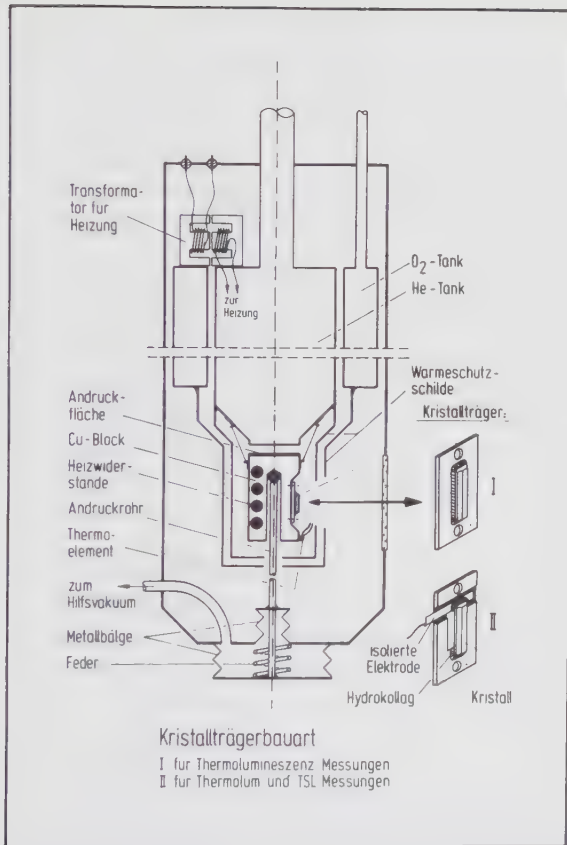


Fig.1: Cryostat und Kristallträger, halbschematisch

Der Cu-Klotz hatte eine plangeschliffene Oberseite, welche als Wärmeschalter gegen eine ebenfalls plangeschliffene Platte des Kühleinsatzes gepreßt werden konnte. Zur Verbesserung des Wärmekontaktes war eine dieser Flächen mit einem dünnen Indiumüberzug versehen.

Der Andruck erfolgte über ein dünnwandiges Edelstahlrohr; der Anpreßdruck wurde durch Evakuieren einer Hilfsvakuum-Kammer erzeugt, die mit flexiblen Metallfederbälgen am Kühltopfboden befestigt war. Vom beweglichen Boden dieser Kammer wurde die Andruckkraft über das Stahlrohr auf den Cu-Klotz übertragen. Durch die Größe des Hilfsvakuums konnte der Anpreßdruck und damit der Wärmekontakt geändert werden (max. Anpreßkraft ≈ 7 kp). Bei fehlendem Anpreßdruck war der Cu-Klotz nur über 3 dünne Edelstahldrähte mit dem Kühleinsatz verbunden. Die Masse des Cu-Klotzes war so gewählt, daß bei He-Temperatur trotz der verringerten Wärmekapazität die Temperaturänderung durch von außen zugeführte Strahlungsleistung kleiner blieb als die kleinste verwendete Aufheizgeschwindigkeit. Die gesamte Anordnung war gegen IR Einstrahlung von den äußeren Wänden des Cryostaten in üblicher Weise durch Verwendung von Wärmeschutzschilden auf He bzw. O_2 -Temperatur abgeschirmt.

2.1.2 Heizung

Der Cu-Klotz, auf welchem die Kristalle befestigt wurden, war mit Bohrungen versehen, in welche die zur Heizung verwendeten, rundgeschliffenen Kohleschichtwiderstände eingepaßt wurden. (10 Stck. kommerzielle $1/2$ W-Widerstände, $20\text{ k}\Omega$). Die Heizung erfolgte durch Wechselstrom mit einer Frequenz von 2 kHz. Um die Wärmeableitung durch die Zuleitungsdrähte klein zu halten, wurde die Heizleistung von maximal 20 W über einen Transformator zugeführt. Dessen Primär- und Sekundärwicklung waren in getrennten Spulen auf 2 E-Kerne gewickelt worden. Der Kern mit der Primärwicklung war auf dem mit dem äußeren Wärmeschutzschild verbundenen Behälter für flüssigen Sauerstoff montiert, der Kern mit der Sekundärwicklung auf dem He-Behälter. Dadurch wurde die Wärmeleitung zum He-Einsatz durch die Heizungsanschlüsse ausgeschaltet. In dieser Anordnung konnte eine Meßzeit von über 2 Std. mit einer He-Füllung von 700 cm^3 erreicht werden.

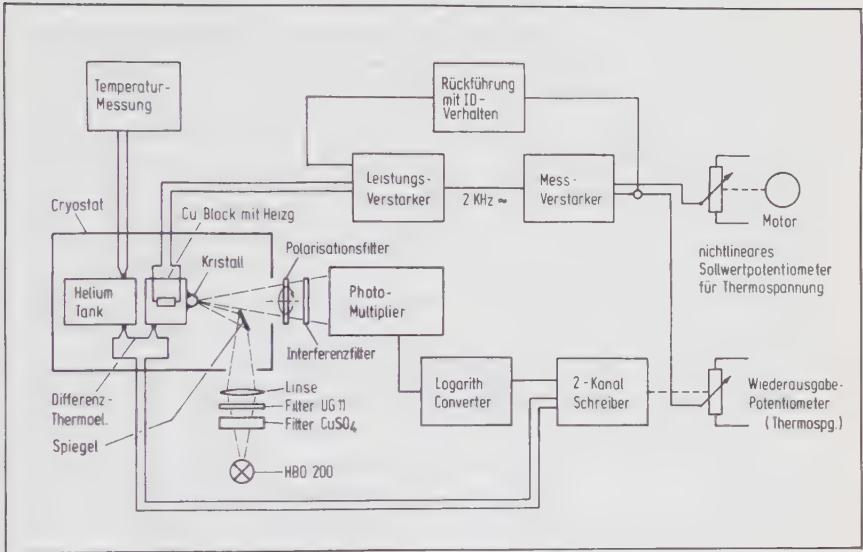


Fig.2: Schema der Versuchsanordnung und Heizungsregelung

2.1.3 Heizungsregelung

Fig.2 gibt das Blockschaltbild des Heizungskreises an. Zur Temperaturmessung wurden Thermolemente verwendet (Au-Ag/Au-Co der Fa. Degussa). Diese sind für eine Regelschaltung infolge ihrer weitgehend linearen U/T-Charakteristik besser geeignet als Ge-Festkörper-Temperaturfühler. Zur Temperaturregelung wurde die Temperatur des Cu-Klotzes mit einem Differenz-Thermolement gegenüber der des He-Bades gemessen. Diese Thermospannung wurde auf einem Kanal des zur Messung verwendeten Moseley-Schreibers 7100 BM registriert. Über ein Wiederausgabepotentiometer wurde eine dazu proportionale Spannung abgegriffen und während des Aufheizvorganges mit dem jeweiligen Sollwert der Spannung verglichen. Der Sollwert wurde an einem Potentiometer abgegriffen, welches von einem Synchronmotor mit konstanter Geschwindigkeit

durchgedreht wurde. Diese Geschwindigkeit konnte für verschiedene Heizgeschwindigkeiten von 0.04 grd/sec bis 3 grd/sec eingestellt werden. Das Sollwert-Potentiometer war mit Anzapfungen versehen, die so beschaltet wurden, daß der Verlauf der Führungsgröße angepaßt werden konnte an die nichtlineare Thermospannungskennlinie des Thermoelements bei tiefen Temperaturen. Außerdem war dadurch leicht eine Änderung des funktionalen Verlaufs des Sollwertes möglich (durch verschiedene Parallelwiderstände). Ferner konnten die Anregung und der Beginn des Aufheizens bei verschiedenen Starttemperaturen erfolgen. Die Differenzspannung zwischen Istwert und Sollwert der Thermospannung wurde einem Knick-Meßverstärker zugeführt. Dort wurde sie außerdem in eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 2 kHz umgesetzt. Mit dieser Spannung wurde unter Zwischenschaltung eines Leistungsverstärkers die Widerstandsheizung des Kristallträgers betrieben. Die Gesamtverstärkung war so bemessen, daß im Bereich kleiner Thermospannungen bei einer Änderung der gemessenen Thermospannung von 10^{-2} mV die volle Heizleistung von 20 W zur Verfügung stand. Bei der Heizungsregelung ist zu beachten, daß die Wärmekapazität des Kristallträgers bei tiefen Temperaturen stark absinkt. Es können deshalb gerade in diesem Bereich sehr leicht Regelschwingungen auftreten. Um diese Regelschwingungen zu verhindern, wurde der Regelkreis durch Einfügen eines RC-Gliedes vor dem Meßverstärker und einer Gegenkopplung zu einem Regler mit PID-Verhalten ausgebaut. Die durch das RC-Glied im Eingang bestimmte Vorhaltzeit T_v und die durch das RC-Glied in der Rückkopplung bestimmte Nachstellzeit T_n wurden nach den in der Regeltechnik bekannten Einstellregeln von Ziegler u. Nichols abgeglichen. Dadurch konnten während des Aufheizens über den gesamten Temperaturbereich Regelschwingungen vermieden und eine lineare Aufheizrate erzielt werden.

2.2 Anregung der Lumineszenz

Die Anregung erfolgte mit einer 200 W-Hg-Höchstdrucklampe HBO 200/W2 (Osram). Bei der im folgenden als "Standardanregung" bezeichneten Beleuchtung wurde der IR-Anteil durch ein 2 cm dickes gesättigtes CuSO_4 -Flüssigkeitsfilter abgetrennt. Da für die Anregung die 366 m μ -Hg-Linie verwendet werden sollte, wurde außer-

dem ein 2 mm dickes Schott-Filter UG11 zwischengeschaltet. Der Lichtbogen der HBO 200 wurde auf den Kristallort abgebildet. Die gesamte Strahlungsleistung im homogenen Teil des Bogenbildes betrug 10 mW, die Strahlungsdichte etwa 60 mW/cm^2 . Der Anteil der langwelligen Hg-Linien (405 und 436 m μ) betrug etwa 20% der Anregungsleistung. Die Anregung traf über einen kleinen Oberflächenspiegel auf die Vorderseite des Kristalles; in derselben Richtung wurde auch die Lumineszenz beobachtet (Fig.2).

Bei den in Abschn.7.1 beschriebenen Ausleuchtversuchen konnte durch einen Klappspiegel anstelle der UV-Anregung eine Belichtung mit sichtbarer Strahlung erfolgen. Diese wurde von einer 250 W Halogenlampe geliefert. Die spektrale Zerlegung geschah durch einen 250 mm Bausch & Lomb High-Intensity-Monochromator. Verschiedene Kantenfilter wurden jeweils zur Unterdrückung der 2.Ordnung verwendet. Die erreichbare Strahlungsleistung bei 450 m μ kann zu etwa 10% der UV-Strahlungsleistung der Hg-Höchst-drucklampe in diesem Bereich abgeschätzt werden.

2.3 Registrierung der Thermolumineszenz

Bei der verwendeten kleinen Aufheizrate von 0.08 grd/sec erstreckte sich die Messung einer Thermolumineszenzkurve von He-Temperatur bis Zimmertemperatur über etwa 1 Stunde. Wegen dieser langen Meßzeit war es günstig, möglichst viele Parameter gleichzeitig zu messen. Es interessierte hauptsächlich Polarisation und spektrale Verteilung der Emission. Deshalb war vor dem Fenster des Cryostaten ein Polarisationsfilter angeordnet, welches während der Messung von einem Motor über eine biegsame Welle ständig gedreht wurde, so daß die Intensitäten parallel und senkrecht bzgl. der c-Achse der Kristalle gemessen werden konnten. Außerdem war ein "Filterrad" in dem Strahlengang angeordnet, um die spektrale Verteilung der Emission zu messen. Dieses Rad bestand aus einer Scheibe, auf deren Rand bis zu 6 Farbglassfilter oder Interferenzfilter angeordnet werden konnten. Als Interferenzfilter wurden Breitbandinterferenzfilter der Fa. Balzers (K1..K6) verwendet. Die Scheibe wurde während der Messung diskontinuierlich von einem Malteserkreuz-Antrieb gedreht. Die Filter wurden so in Intervallen von 7 sec gewechselt;

während dieser Zeit vollführte das Polarisationsfilter eine volle Umdrehung. Wenn eine Messung der Leitfähigkeit und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit durchgeführt werden sollte, konnte anstelle der Lumineszenz-Intensität während eines der 6 Filter-Intervalle der Strom durch den Kristall registriert werden. Die Umschaltung erfolgte automatisch.

Insbesondere bei den Messungen der Polarisation der Lumineszenz mußte eine Depolarisation der Strahlung durch Reflexion vermieden werden. Eine merkliche Depolarisation trat selbst bei Reflexion an schwarzen, optisch matten Flächen, wie etwa den Linsenfassungen, auf. Durch einen kurzen Aufbau (z.B. keine zusätzliche Optik zur Abbildung des Kristalles auf die Multiplier-Kathode) und geeignete Blenden wurden Depolarisations-Effekte schließlich auf 0,3% reduziert.

Zur Beobachtung wurde ein Photomultiplier vom Typ 9558 A der Fa. EMI verwendet. Die Kathode hatte S-20 Charakteristik. Der Multiplier konnte bei Bedarf gekühlt werden bis -100 C. Der zugehörige Spannungsteiler war speziell im Hinblick auf ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis angefertigt. Das Signal wurde über einen logarithmischen Converter auf den Eingang des Schreibers gegeben. Da die Intensitäten bei Messung mit verschiedenen Filtern sehr große Unterschiede zeigten, war eine solche log.Registrierung unerlässlich. Zur Registrierung wurde ein Moseley-Streifenschreiber verwendet.

Bei der Messung der Thermolumineszenzkurven wurde der gesamte Meßzyklus, nämlich das Lösen des Wärmeschalters, Öffnen des Photoverschlusses zum Multiplier und Beginn der Aufheizung, durch Abschalten der Anregung nach definierter Wartezeit automatisch ausgelöst.

2.4 Präparation und Dotierung der Kristalle

Die verwendeten ZnO-Kristalle waren nach dem von R.Helbig [18] beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Es wurden Kristalle einer Länge von 2-3 cm und einem Durchmesser von etwa 1.5 mm verwendet. Diese Kristalle zeigten bei UV-Anregung bei 90 K eine homogen über die ganze Länge verteilte, schwach grüne Emission; nur an den konischen Endstücken war eine Inhomogenität feststellbar. Für die im folgenden beschriebenen Messungen

wurde der homogene Teil der Kristalle in 7 mm lange Bruchstücke unterteilt. Die Konzentration an Störstellen dieser Kristalle wird in [18] zu etwa 10^{16} cm^{-3} abgeschätzt. Es ist bekannt, daß die Störstellenkonzentration von Alkalien durch nachträgliche Temperung im Ar-Strom vermindert werden kann. Deshalb wurden sämtliche Kristalle vor der weiteren Verarbeitung bei 1100°C für 10 Std. im Ar-Strom getempert. Danach war eine Abnahme der Gleichgewichtslumineszenz festzustellen. Die Leitfähigkeit lag bei etwa $0.01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Die Kristalle zeigten nur bei sehr schnellem Aufheizen eine schwache Thermolumineszenz. Diese Kristalle wurden nun einer verschieden starken Li-Dotierung unterzogen.

In früheren Arbeiten wurde die Li-Dotierung durch Auftragen von LiOH und anschließende Diffusion bei $T \approx 1100 \text{ C}$ ausgeführt [16]. Es bereitete dabei stets erhebliche Schwierigkeiten, schwach dotierte Kristalle zu erhalten. Deshalb wurde hier ein Verfahren angewandt, bei dem metallisches Li auf die Kristalle aufgedampft wurde und anschließend bei $900\text{--}950 \text{ C}$ eindiffundiert wurde. Das metallische Li wurde von der Fa. Koch-Light mit einer Reinheit von 99,98% bezogen. Diese Diffusions-Technik wurde auch in einer Arbeit zur Bestimmung der Diffusionskonstante von Li ($D = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,98 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{sec}$) am hiesigen Institut [21] übernommen und ist dort ausführlich beschrieben; es sollen deshalb hier nur kurz die wesentlichen Probleme dargestellt werden. Eines davon ist die Ausschaltung der übrigen Alkalien, besonders Na und K. Während Li als Ausgangsmaterial in genügender Reinheit erhältlich ist, besteht die Gefahr der Verunreinigung aus den Wänden des Reaktionsraumes. Deshalb wurde die Eindiffusion in einem Quarzrohr von großer Reinheit vorgenommen, das vorher sorgfältig gereinigt worden war. Bei der Diffusion lagen die Kristalle auf Quarzträgern, welche aus Quarzstäben von 1 mm $\varnothing$ angefertigt worden waren. Dadurch wurde die Auflagefläche des Kristalles so klein als möglich gehalten, da besonders bei direktem Kontakt eine erhebliche Eindiffusion des aufgedampften Li in das Quarz stattfindet. Die durch diese Eindiffusion entstehenden Verluste des aufgedampften Li konnten beim Aufdampfen mitberücksichtigt werden.

Wegen der Reaktionsfreudigkeit des Li mit dem Quarz war auch eine Dotierung nach dem 2-Zonenverfahren nicht möglich, da das Li-Angebot einer getrennt vom Kristall angebrachten Quelle völlig von den Quarzwänden absorbiert wurde. Andererseits war Quarz z.Zt. das einzige Material für den Reaktionsraum, das mit hinreichender Reinheit zur Verfügung stand. Von vielen keramischen Materialien werden bei hoher Temperatur große Mengen von Alkalien abgegeben. Um den Einfluß von solchen Verunreinigungen, welche auch in geringem Maße aus dem Quarz abdampfen, klein zu halten, geschah die Eindiffusion im Schutzgasstrom; als Schutzgas wurde Ar verwendet.

Für Kristalle mit schwacher Li-Dotierung mußte eine sehr geringe Menge Li reproduzierbar aufgedampft werden können. Dazu war während des Aufdampfens vor dem Kristall eine rotierende Blende mit variabler Sektorenbreite angeordnet, so daß die auf den Kristall treffende Li Menge bis zu 1% der im zeitlichen Mittel auf die Blende treffenden Menge reduziert werden konnte. Die aufgedampfte Li-Menge wurde durch Messung der optischen Absorption einer gleichzeitig bedampften Glasplatte kontrolliert. Um eine homogene Verteilung auf den Kristallen zu erhalten, wurden diese während des Aufdampfens langsam gedreht.

In dieser Anordnung war es möglich, nötigenfalls durch mehrfaches Aufdampfen, Kristalle mit Li-Konzentrationen von 0.07 ppm bis 50 ppm zu erhalten.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung über die Li-Konzentration der für die im folgenden beschriebenen Versuche verwendeten Kristalle. Zusätzlich dazu wurden noch solche Kristalle untersucht, welche, wie in [18] beschrieben, bei der Züchtung dotiert worden waren und eine Li Konzentration von etwa 200 ppm aufwiesen.

Die Li-Konzentration wurde mittels Atomabsorptionsanalyse bestimmt. Die Kristalle wurden nach Abschluß der Messungen in HCl aufgelöst und mit einem Perkin-Elmer-Atomabsorptionsspektrometer analysiert. Die geringste in der Lösung nachweisbare Li-Konzentration war 10^{-3} ppm. Infolge der geringen Kristallgröße und des Li-Gehaltes der zur Lösung verwendeten HCl (Merck, suprapur) muß jedoch eine Unsicherheit der angegebenen Li-Endkonzentration

Tabelle 1

Krist. Nr.	Li-Konz (ppm)	Li-Konz (cm^{-3})	Leitf. (cm^{-1})	Dotierungs- art
1	$0,155 \pm 0,05$	$6,5 \cdot 10^{15}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	nachdotiert
2	$0,083 \pm 0,05$	$3,5 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{-2}$	"
3	$0,117 \pm 0,05$	$4,9 \cdot 10^{15}$	$1,06 \cdot 10^{-1}$	"
4	$0,073 \pm 0,05$	$3,1 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	"
5	0,60	$2,5 \cdot 10^{16}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	"
6	1,12	$4,7 \cdot 10^{16}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	"
7	3,47	$1,46 \cdot 10^{17}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	"
8	11,7	$4,9 \cdot 10^{17}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	"
9	48,5	$2,05 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-6}$	"
10	235	$9,9 \cdot 10^{18}$		Li-Züchtung
11	175	$7,4 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-7}$	"
12	189	$8 \cdot 10^{18}$		"
13	150	$6,3 \cdot 10^{18}$		"
14	160	$6,7 \cdot 10^{18}$		Li ⁶ -nachdot.
15	89	$3,7 \cdot 10^{18}$		Cu-Züchtung + Li-dotiert
16	356	$1,5 \cdot 10^{19}$		Li-Züchtung, Plättchen
17	189	$8 \cdot 10^{18}$		Li-Züchtung (Vergl.mit 14)

von ± 0.05 ppm angegeben werden. Da die Kristalle aus denselben Züchtungen verwendet wurden, an denen die in [18] beschriebenen Analysen vorgenommen worden waren, können die dort angegebenen Analysenergebnisse für die übrigen Verunreinigungen auch hier als gültig angenommen werden. Dieser Störstellengehalt liegt durchwegs unter 1 ppm; nur die Konzentration von Al und Si kann im ppm Bereich liegen. Leider liegt auch die Genauigkeit der

Massenspektrometeranalyse in dieser Größenordnung [22] . Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit der Kristalle ist deshalb mit einer Donatorkonzentration unbekannter Herkunft (etwa Al) von einigen ppm zu rechnen.

Die so erhaltenen Kristalle waren homogen über den ganzen Querschnitt mit Li dotiert; dies wurde kontrolliert, indem ein Kristall auseinandergebrochen und die Stirnseite mit UV belichtet wurde: Weder die Intensität noch die spektrale Verteilung der sichtbaren Lumineszenz zeigte merkliche Unregelmäßigkeiten über den Querschnitt. Das steht auch im Einklang mit den Konzentrationsberechnungen, welche in [21] für die Diffusion in einen zylinderförmigen Kristall angegeben werden; für Dt/r_0^2 ergeben sich mit den hier verwendeten Parametern Werte von etwa 0.2, was über den ganzen Querschnitt eine Abweichung von der Homogenität von höchstens 10% liefert. Als weitere Vorsichtsmaßnahme wurde die Randschicht, auf welche das Li aufgedampft worden war, vor den folgenden Messungen abgeätzt.

3. Thermolumineszenz-Messungen (ohne Berücksichtigung der Polarisierung)

3.1 Thermolumineszenz bei verschiedener Dotierung

Die hier untersuchten Li-dotierten ZnO-Kristalle wurden bei He-Temperatur angeregt. Bei dem anschließenden Erwärmen betrug die Heizgeschwindigkeit 0.08 grd/sec. Man erhält dann eine Thermolumineszenzkurve mit 3 Maxima bei etwa 35 K, 120 K und 150 K. In Fig.3 ist eine charakteristische Thermolumineszenzkurve eines Li-dotierten Kristalles gezeigt. Die Kurve ist mit konstanter Aufheizrate gemessen. Die einzelnen Maxima werden im folgenden nach der Reihenfolge ihres Auftretens mit steigender Temperatur als Peak 1, Peak 2 und Peak 3 bezeichnet.

Bei verschiedener Dotierung ändern sich die Thermolumineszenz-Intensität und die Form der Kurve. In Fig.4 sind die Thermolumineszenz oder "Glow"-Kurven von Kristallen verschiedener Li-Dotierung aufgetragen. An allen Kristallen war kontrolliert worden, daß die Thermolumineszenz-Intensität vor der Dotierung (nach

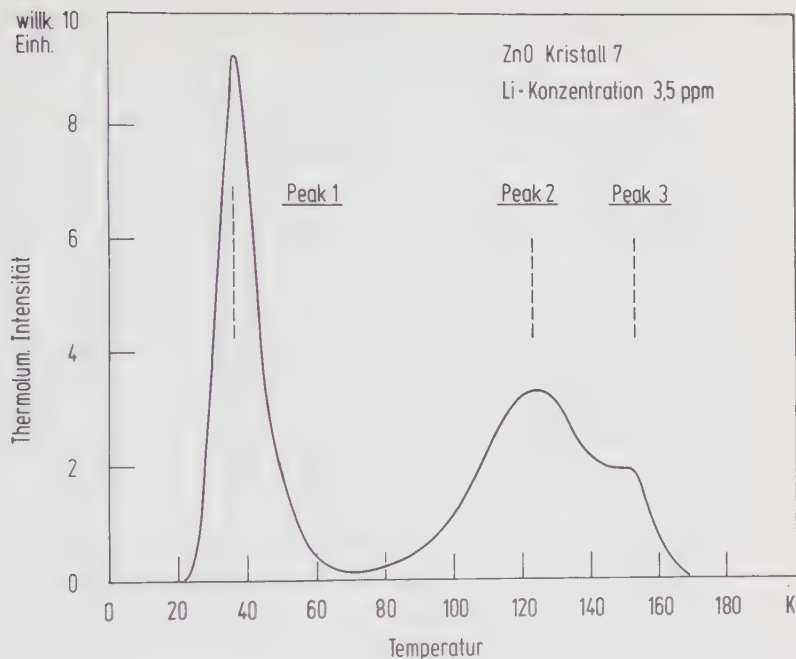


Fig.3: Charakteristische Thermolumineszenzkurve eines Li-dotierten ZnO-Kristalles mittlerer Dotierung. Heizgeschwindigkeit $\xi = 0.08$ grd./sec

Fig.4: Änderung der Thermolumineszenzkurven von ZnO-Kristallen bei verschiedener Li-Dotierung. Die Kurven sind jeweils auf die Intensität des ersten Maximums normiert. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Maximalwerte von Kristall zu Kristall jeweils um einen konstanten Betrag gegeneinander verschoben gezeichnet worden; die wahren Verhältnisse der Lichtsummen sind aus Fig.5 zu entnehmen.

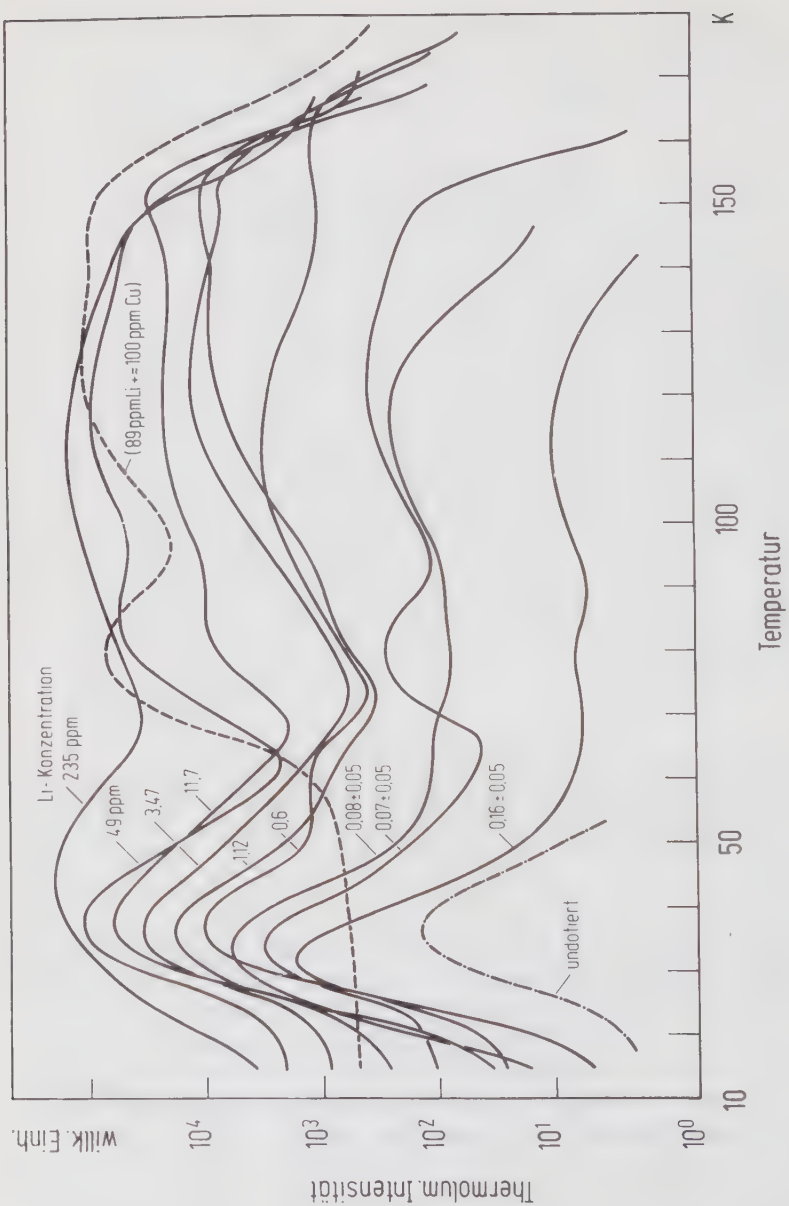


Fig.4.

Ar-Temperung) um mindestens 2 Größenordnungen geringer war als die von der Dotierung verursachte Thermolumineszenz. Die Kurven sind im logarithmischen Maßstab aufgetragen; der Übersichtlichkeit halber sind die Kurven der einzelnen Kristalle gegeneinander jeweils um denselben Betrag verschoben. Man sieht, daß selbst bei sehr schwacher Li-Dotierung stets Peak 1 bei etwa 35 K auftritt. Mit steigender Dotierung verschiebt sich dieses Maximum geringfügig zu höheren Temperaturen und wird deutlich breiter, besonders auf der Hochtemperaturseite.

Peak 2 (bei 120 K) ist bei den schwach dotierten Kristallen nur angedeutet, mit steigendem Li-Gehalt wächst er über mehrere Größenordnungen an. Eine Änderung der gesamten Lichtsumme mit zunehmender Dotierung ist hauptsächlich auf die Zunahme und Verbreiterung dieses Peaks zurückzuführen, da die absolute Intensitätsänderung von Peak 1 für alle in Fig.2 aufgetragenen Kristalle kleiner als 1 Größenordnung ist.

Peak 3 tritt stets nur dem 2.Maximum überlagert auf, er konnte nur an solchen Kristallen gemessen werden, welche auch das 2.Maximum bei 120 K aufwiesen.

Es wird nun gezeigt werden, daß Peak 1 und 2 direkt mit der Rekombination an Li-Störstellen verknüpft sind.

Die Tatsache, daß Peak 2 erst bei höherer Li-Konzentration auftritt, zeigt, daß mit zunehmender Li-Dotierung der Beitrag von tiefen Haftstellen zur Thermolumineszenz anwächst, während die flachen Haftstellen von Peak 1 ständig vorhanden sind. Es kann jedoch zunächst noch nicht entschieden werden, ob die Li-Dotierung für die Haftstellen oder die Rekombinationszentren verantwortlich ist. Da Peak 3 nie isoliert auftritt, kann ferner angenommen werden, daß entweder die Haftstellen oder die Rekombinationszentren von Peak 2 und Peak 3 miteinander verknüpft sind.

In Fig.4 ist außerdem gestrichelt die Thermolumineszenzkurve eines Kristalles eingezeichnet, der bei der Züchtung mit Cu-dotiert worden war [18]. Dieser Kristall wurde nachträglich Li dotiert. In der Thermolumineszenzkurve fehlt Peak 1 und es tritt ein neues Maximum bei 80 K auf. Dieses Maximum ist auch bei einigen nur Li-dotierten Kristallen angedeutet. Seine Entstehung wird später noch diskutiert werden (Abschn.8.4).

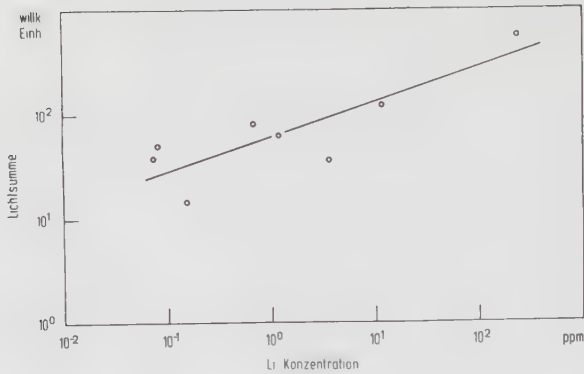


Fig.5: Lichtsumme $\int_0^{t_4} I(t) dt = \int_{T_0}^{T_4} I(T) dT = L$ einiger Li-dotierter ZnO-Kristalle als Funktion der Li-Konzentration

In Fig.5 ist die Lichtsumme $\int_0^{t_4} I(t) dt$ der in Fig.4 gemessenen Thermolumineszenzkurven aufgetragen als Funktion der Li-Konzentration. Wegen der nicht genau bekannten Variation der Anregungsdichte im Volumen der Kristalle sind diese Messungen mit relativ großen Fehlern behaftet. Die beste Näherung an die gemessenen Werte erhält man durch die Beziehung Lichtsumme

$$L = c \cdot [Li]^{1/3}$$

wobei $[Li]$ die gesamte chemisch bestimmte Li-Konzentration darstellt. Wenn an dem Rekombinationsprozeß jeweils nur ein Li-Ion beteiligt ist und die Ausbeute konzentrationsunabhängig angenommen wird, so bedeutet das, daß zumindest für Li-Konzentration von mehr als 10^{16} cm^{-3} nur ein Bruchteil der entstandenen Zentren an der Thermolumineszenz-Emission beteiligt ist.

Zur Kontrolle der Li-Dotierung wurde ferner eine Ausdiffusion des Li versucht. Es konnte jedoch bei Kristallen, welche von der Züchtung her mit Li dotiert worden waren, durch lange Ausdiffusion (≈ 50 Std. bei 1000°C) zwar eine Verminderung der Intensität, aber kein Verschwinden der Glowkurve erreicht werden.

Allerdings nahm bei diesen Kristallen die Leitfähigkeit von 10^{-5} bis $10^{-2}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ zu, also fast bis auf den an undotierten Kristallen gemessenen Wert, sodaß offenbar eine Ausdiffusion stattgefunden hat. Nur bei schwach dotierten Kristallen, die nur den ersten Peak zeigen, stellt man eine Abnahme dieses Maximums fest. (Fig.6). Dieses Verhalten wird durchaus plausibel, wenn man bedenkt, daß eine Verringerung der Li-Konzentration von 200 ppm bis auf 0.3%, also etwa 0.6 ppm, dieselbe Form der Glowkurve liefert, mit einer Lichtsumme, die nur um den Faktor 6 abgenommen hat. Man betrachte als Beispiel die Glowkurven von Kr.4 und 9 (s.Tab.1) in Fig.4. Es ist zu bedenken, daß sich bei der Ausdiffusion ein Diffusionsprofil einstellt, das am Rande des Kristalles eine kleine Konzentration ergibt (die Existenz einer sehr dünnen Randschicht mit hoher Li Konzentration,

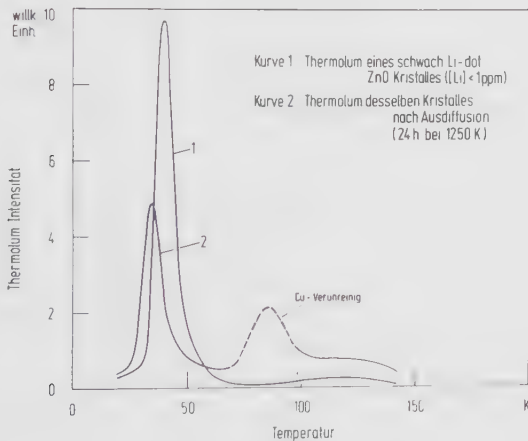


Fig.6: Thermolumineszenz eines schwach Li-dotierten ZnO-Kristalles vor und nach der Ausdiffusion. (24 h bei 1250 K) Der gestrichelt gezeichnete (grüne) 80 K-Peak ist auf Eindiffusion von Cu-Verunreinigungen während der langen Diffusionszeit zurückzuführen.

Tabelle 2

Krist. Nr.	Peak 1			80K-Cu-Peak			Peak 2			Peak 3			R %
	T	E	S	T	E	S	T	E	S	T	E	S	
1	32	36	$1,6 \cdot 10^4$				113	(198)					25
2	34	24	(64)				117	(183)					40
3	33	31	$1,6 \cdot 10^3$				108	(132)					34
4	33	29	640	80	86	$3,2 \cdot 10^3$	119	186	$(5 \cdot 10^5)$	146	(373)	(10^{11})	21
5	37	33	640				111	79	25	163	400	$(5 \cdot 10^7)$	15
6	36	28	160				129	109	100	151	594	$1,5 \cdot 10^{18}$	13
7	36	27	128				123	103	80*	154	540	$1,2 \cdot 10^{16}$	28
8	37	26	130	82	101	$1,6 \cdot 10^4$	110	92	100	151	581	$6 \cdot 10^{17}$	30
9	34	21	25	81	122	$8 \cdot 10^5$	115	97	100	143	464	$4,9 \cdot 10^{14}$	21
10	41	18	102				108	80	102	146	565	$1,5 \cdot 10^{18}$	19
15				82	142	10^7	124	106	100	150	495	$9,7 \cdot 10^{14}$	

Durch die in Anhang I beschriebene Anpassung erhaltene Parameter der Thermolumineszenzkurven verschiedener Li-dotierter ZnO-Kristalle. Unsichere Werte sind in Klammern angegeben.

* s. Anh. I

R = Relative Abweichung von der Meßkurve über den ganzen T-Bereich

[T] = K; [E] = meV; [s] = sec⁻¹

wie sie in [21] berücksichtigt wird spielt mindestens bei Kristallen, welche nach der Ausdiffusion abgeätzt worden waren, keine Rolle). Das erklärt dann, daß bei der Ausdiffusion eine dem Li zugeordnete Bound-Exciton-Linie verschwindet, wie in [18] berichtet, da dort nur eine dünne Oberflächenschicht untersucht worden war (Anregung durch Elektronenstrahl). Die Thermolumineszenz hingegen kann auch mit Strahlung niedrigerer Energie, als dem Bandabstand des ZnO entspricht, angeregt werden, was zur Folge hat, daß der gesamte Kristall angeregt und in der Thermolumineszenz beobachtet wird. Es werden also Bereiche in der Kristallmitte, welche noch eine höhere Li Konzentration nach der Ausdiffusion aufweisen, ebenfalls eine Rolle spielen. Wenn nun in diesen Bereichen die Li-Konzentration bei der Ausdiffusion bis auf weniger als 1% abgenommen hat, würde man höchstens eine Schwächung der Thermolumineszenz um eine Größenordnung erwarten. Damit ist der relativ geringe meßbare Einfluß der Ausdiffusion auf die Thermolumineszenzmessung verständlich.

Es wurde auch eine Bestimmung der energetischen Lage der Haftstellen durchgeführt. Die verwendete Methode ist ausführlich in Anhang I geschildert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

3.2 Spektrale Verteilung der Thermolumineszenz

Die 3 Thermolumineszenz-Maxima zeigen bezüglich ihrer spektralen Verteilung charakteristische Unterschiede: Bereits durch Messung mit Breitbandinterferenzfiltern kann man unterscheiden, daß Peak 1 und 2 einen wesentlich höheren Anteil an gelber Emission aufweisen als Peak 3. Dieses 3.Maximum ist bei integraler Betrachtung nur der Hochtemperaturflanke von Peak 2 überlagert. Bei Verwendung eines Breitbandinterferenzfilters mit einer maximalen Durchlässigkeit bei 500 m μ (Balzers K3) kann man es aber deutlich als Einzelpeak auflösen. In Fig.7 sind der Rotanteil, gemessen mit einem Breitband-Interferenzfilters mit Maximum bei 600 m μ (Balzers K5), der Grünanteil und die integrale Thermolumineszenzkurve eines li-dotierten Kristalles aufgetragen.

Die spektrale Verteilung der Emission bei Peak 1 und 2 scheint demnach der bekannten gelben Emission des ZnO mit einem Maximum bei 615 m μ zu entsprechen. Dieser Effekt bestätigt sich in Fig.8

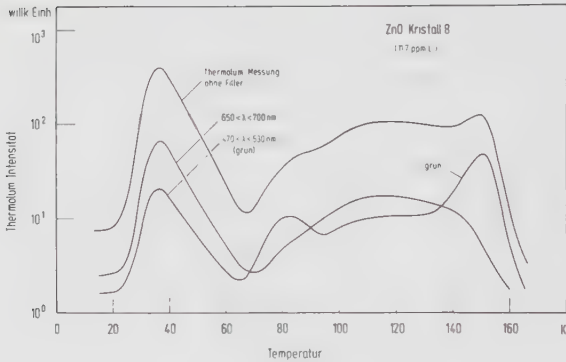


Fig.7: Spektrale Verteilung der Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles, gemessen mit Breitband-Interferenzfiltern (Die Halbwertsbreite der Filter ist in Fig.8 eingetragen).

bei Messung der spektralen Verteilung der Glowkurve mit einem 250 mm Bausch & Lomb High Intensity Monochromator, der während des Durchlaufens der Glowkurve im scanning Betrieb zur spektr. Analyse verwendet wurde. Die Spaltbreite entsprach dabei 7 μ . Wegen der großen spektralen Breite der gelben Lumineszenzbande war die Intensität pro λ -Intervall so gering, daß eine höhere Auflösung nicht erreicht werden konnte. Bei dem scanning-Betrieb wurde durch einen am Monochromator aufgesetzten Synchronmotor der Bereich von $450 \mu < \lambda < 750 \mu$ periodisch durchlaufen. Die scanning Geschwindigkeit wurde so gewählt, daß für einen Durchgang des gesamten sichtbaren Spektrums etwa 45 sec benötigt wurden. Die Temperatur änderte sich in diesem Zeitraum bei der verwendeten Heizgeschwindigkeit von 0.08 $^\circ$ /sec nur um 3.5° . Für die gesamte Glowkurve erhält man also etwa 40 Spektren, so daß eine hinreichende Auflösung gewährleistet ist.

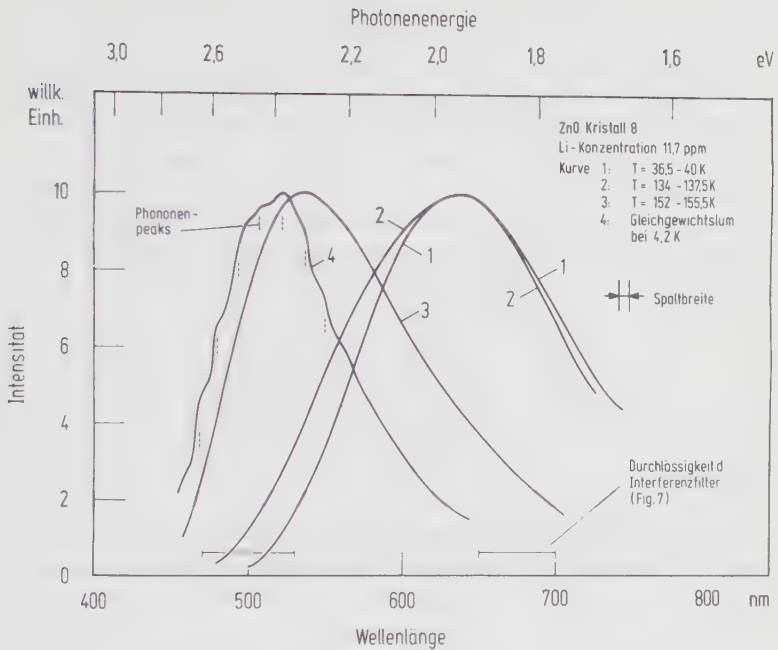


Fig. 8: Spektrale Verteilung der Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles, gemessen mit einem Monochromator. Die Messung erfolgte im scanning-Betrieb während des Aufheizens. Die entsprechenden Temperaturbereiche (für Peak 1, 2, 3) sind eingetragen. Ebenso ist die grüne Gleichgewichtslumineszenz bei He-Temperatur eingezeichnet. Die Kurven sind entsprechend der Apparaturkurve korrigiert.

Es ist deutlich zu sehen, daß die spektrale Verteilung der Thermolumineszenz bei Peak 1 und 2 der gelben Bande des ZnO entspricht mit einem Maximum bei 615 nm, während die von Peak 3 mit der bekannten grünen Bande bei einem Maximum von 520 nm übereinstimmt. Zum Vergleich ist die grüne Emission bei

He-Temperatur eingezeichnet, die in derselben Anordnung während des Belichtens des Kristalles gemessen worden war. (Sie stimmt mit der früher bei 90 K gemessenen Verteilung [10] überein). In Fig.9 ist die spektrale Verteilung bei Peak 1 und 2 nochmals gezeichnet; sie wird verglichen mit der von Stärk [16] an Li dotierten Kristallen gefundenen Gleichgewichtslumineszenz. In dieser Darstellung ist wie in Fig.8 die Meßkurve nach Maßgabe der spektralen Empfindlichkeit des Photomultipliers reduziert (S-20-Kathode). Die Form der Kurve entspricht ungefähr einer Gaußkurve.

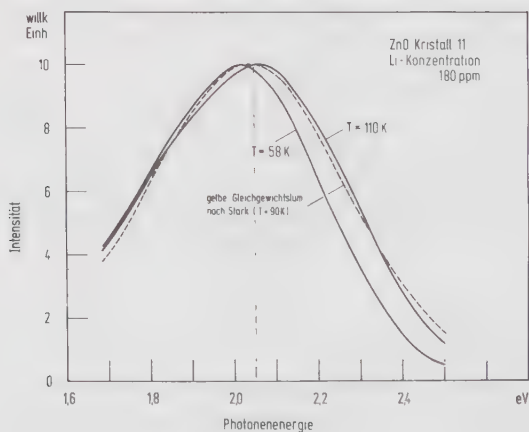


Fig.9: Vergleich der gelben Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles mit der von Stärk gemessenen gelben Lumineszenz des ZnO (gestrichelt). Die Kurven sind auf der Hochtemperaturseite von Peak 1 und am Maximum von Peak 2 gemessen.

Es zeigt sich also, daß die Thermolumineszenz bei Peak 1 und 2 genau der bislang als gelbe Lumineszenz des ZnO bekannten Bande mit einem Maximum bei 615 m μ entspricht, während die von Peak 3 der grünen Lumineszenz des ZnO mit einem Maximum bei 520 m μ

zuzuordnen ist. Auffällig ist das völlige Fehlen einer Phononenstruktur auf der gelben Bande selbst bei Temperaturen von 30 K. Bei der grünen Gleichgewichtslumineszenz konnte sie in derselben Anordnung für $T \lesssim 90$ K beobachtet werden. (Daß sie bei Peak 3 nicht auftritt, liegt an der hohen Temperatur von 150 K).

Somit ist mittels der Thermolumineszenz eine Isolierung der gelben Emission möglich, die bei Messung der Gleichgewichtslumineszenz völlig von der grünen Bande überdeckt wird (siehe Fig.8). Da sich Peak 2 über einen sehr großen Temperaturbereich erstreckt, lassen sich spezielle Eigenschaften der gelben Emission (Lage des Maximums, etc.) sogar in ihrem Temperaturgang über einen relativ großen Temperaturbereich beobachten.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß es bei den untersuchten, stark Li dotierten Kristallen nicht möglich war, die gelbe Emission durch die von Stärk in [16] geschilderte Vakuumtemperatur von der grünen Bande in der Gleichgewichtslumineszenz zu trennen. In der Gleichgewichtslumineszenz bei 90 K war nur eine, wenn auch deutlich beobachtbare, Erhöhung des Gelbanteils festzustellen. Nachdem die hier vorgenommene Dotierung im Ar-Strom völlig der von Stärk geschilderten Temperatur im Vakuum entspricht, wäre eine gelbe Gleichgewichtslumineszenz zu erwarten gewesen. Es scheint jedoch, als würde das Gelb-Grün-Verhältnis intensitätsabhängig sein und insbesondere bei höheren Anregungsintensitäten überwiegt der Grünanteil. Die in Fig.9 feststellbare Verbreiterung der von Stärk angegebenen gelben Bande auf der kurzwelligen Seite spricht dafür, daß der Grünanteil auch dort bei der Vakuum-Temperatur nicht völlig beseitigt war.

Man muß nun in Zusammenhang mit [16] die Thermolumineszenz der stark Li dotierten Kristalle als ersten Hinweis dafür ansehen, daß die Rekombinationszentren von Peak 1 und 2 und die gelbe Gleichgewichtsemission mit der Li Dotierung in Zusammenhang zu bringen sind. Peak 3, der die grüne Bande des ZnO zeigt, könnte nach [11] einem Übergang am Cu^{++} zuzuordnen sein.

Es soll hier betont werden, daß zunächst nur etwas über den Vorgang der Rekombination der aus den Haftstellen ausgeheizten Ladungsträger ausgesagt werden kann; es ist damit nicht entschieden, ob die Haftstellen selbst den für die Rekombination maßgeblichen Störstellen zuzuschreiben sind. Es müssen sich aber auch die Haftstellen von Peak 1 und 2 gegenüber denen von Peak 3 unterscheiden: Zwei Haftstellen können nämlich Thermolumineszenz-peaks verschiedener spektraler Verteilung wie Peak 2 und 3 ergeben, wenn es sich einmal beim Ausheizen der getrappten Ladungsträger um einen direkten Übergang in das Rekombinationszentrum handelt, und bei der anderen Haftstellenart um einen Übergang in das Leitungsband, von wo die Rekombination erfolgt. In diesem Fall wäre zusätzlich zu fordern, daß bei den Rekombinationszentren, in welche das Elektron direkt über einen angeregten Zustand der Haftstelle übergeht, ein strahlender Übergang aus dem Leitungsband völlig verboten ist. Andernfalls wären diese Rekombinationszentren auch am 2. Maximum beteiligt und man würde dafür ein Gemisch der beiden Emissionsbanden erhalten. Da im vorliegenden Fall gelbe und grüne Emission gut getrennt sind, ist diese Erklärung nicht sehr plausibel. Eine zwanqlosere Erklärung erhält man jedoch, wenn man annimmt, daß es sich bei der einen Haftstellensorte um Elektronentraps, bei der anderen um Löchertraps handelt, die ins Leitungsband bzw. Valenzband ausgeheizt werden. Von dort können sie jeweils an verschiedenen Rekombinationszentren eingefangen werden. Dieser Mechanismus ist vom ZnS bekannt [23]. Es wird gezeigt werden, daß er auch hier angenommen werden muß.

3.3 Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Thermolumineszenz

Durch Messung der Abhängigkeit der Glowkurve von Anregungszeit und Anregungsintensität wird häufig versucht, Aussagen über den Mechanismus der Haftstellenfüllung und über eine evtl. Kopplung von Haftstellen zu gewinnen. Die Unzulänglichkeit solcher kinetischer Argumente wurde aber schon in der Einleitung betont. Diese Messungen wurden hier deshalb nur zu dem Zwecke durchgeführt, daß sichergestellt war, daß bei gewählten Standardanregung die Dotierungsabhängigkeit der Glowkurve nicht durch eine starke Änderung der Glowkurve bei Variation der Anregung vorge-täuscht wurde.

3.3.1 Anregungszeit und Anregungsintensität

Eine deutliche Änderung der Thermolumineszenzkurve konnte nur bei Variation der Anregungszeit festgestellt werden. (Fig.10) Bei der normalerweise verwendeten Anregungsintensität beobachtet man für Zeiten < 1 sec eine Abnahme der Thermolumineszenzintensität; bei einer Anregungszeit von 0.02 sec ergibt sich eine Abnahme von etwas über einer Größenordnung gegenüber einer Anregungszeit von ≥ 10 sec. Auffällig ist, daß dabei zunächst die Intensität des ersten Maximums abnimmt, während Peak 2 wesentlich weniger beeinflusst wird. Das ist einfach durch den größeren Einfangquerschnitt der energetisch tiefer liegenden Haftstellen erklärbar. Bei den Messungen zur Dotierungsabhängigkeit und den folgenden Experimenten wurde eine Anregungszeit von einigen Minuten gewählt, so daß stets eine Sättigung der Haftstellenfüllung vorlag.

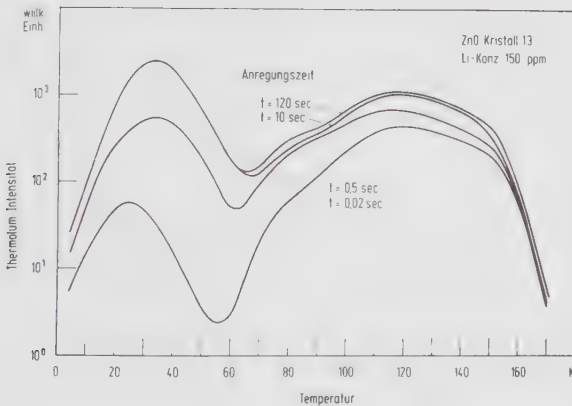


Fig.10: Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles als Funktion der Anregungszeit bei konstanter Anregungsintensität ("Standardanregung")

Bei Schwächung der Anregungsintensität bis auf 1% der Standardanregungsintensität I_0 erhielt man in Form und Intensität keine Änderung der Glowkurve. Die Anregungszeit betrug dabei 10 min. Auch hier liegt also Sättigung der Haftstellenfüllung vor.

3.3.2 Anregungsspektrum

Ebenso konnte kein Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Form und in erster Näherung auf die Intensität der Thermolumineszenzkurve festgestellt werden. Die Anregung wurde dazu einmal mit $\lambda = 400$ m μ durchgeführt, wobei 2 Sperrfilter GG385 von je 4 mm Dicke in den Strahlengang gebracht worden waren, so daß die Anregung nur noch mit der 433 und 405 m μ Hg Linie erfolgte. Die Intensität und Form der Glowkurve entsprach der nach Anregung mit 366 m μ gemessenen Glowkurve. Anregung des Kristalles mit der 313 m μ Hg Linie durch ein Reflexions-Interferenzfilter brachte ebenfalls dieselbe Form der Thermolumineszenzkurve; ein Vergleich der Lichtsumme ist dabei wegen der geringen Eindringtiefe von etwa 10^{-6} cm wenig sinnvoll. Es ist jedoch von früheren Messungen bekannt, daß eine Anregung der sichtbaren Lumineszenz des ZnO bei Belichtung mit kurzwelligem UV auch in tieferen Bereichen des Kristalles stattfindet als der Eindringtiefe der Primärstrahlung entspricht. Es liegt offenbar eine Sekundär-anregung durch die bei der Primär-anregung entstehende blaue Kantenlumineszenz vor. Da die Füllung der Haftstellen ein kumulativer Effekt ist, würden schon geringe Intensitäten dieser Sekundärstrahlung genügen, um bei langer Anregungszeit eine Füllung der Haftstellen im ganzen Kristall zu erzeugen. Es ist auch nicht auszuschließen, daß eine Anregung der Thermolumineszenz durch die grüne Gleichgewichtslumineszenz erfolgt. Für die Möglichkeit einer solchen "Störstellenanregung" sprechen die Ausleuchtversuche, die in Abschn.7.1 beschrieben werden.

Da der Anteil der 405 m μ Linie auch bei der Standardanregung durch CuSO_4 und 2 x UG11 zu 22% beteiligt war, ist damit bestätigt, daß bei den beschriebenen Messungen stets mit Anregung des gesamten Kristallvolumens gerechnet werden kann; insbesondere ist damit gezeigt, daß bei den geschilderten Messungen der Abhängigkeit der Lichtsumme von der Dotierung keine Störungen

durch verschiedene Oberflächen-Volumenverhältnisse der einzelnen Kristalle zu erwarten sind. Ebenso ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß als Ursache für die beiden Maxima eine einzige Art von Haftstelle in Frage kommt, zu deren thermischer Entleerung je nach Lage der Traps an der Oberfläche oder im Volumen verschiedene Energien nötig sind. Man könnte dadurch nämlich ebenso 2 Maxima der Thermolumineszenz erhalten. In diesem Fall hätte aber eine Anregung mit 313 m μ eine wesentliche Änderung der Form der Glowkurve bringen müssen.

Zusammenfassung der Ergebnisse von Abschn.3:

Li-dotierte ZnO-Kristalle zeigen eine Thermolumineszenzkurve mit 3 Maxima bei 35 K, 120 K und 150 K. Die Intensitätsverhältnisse dieser Maxima, insbesondere bei Peak 1 und 2, und die Gesamtintensität der Thermolumineszenz hängen eindeutig von der Li-Dotierung ab. Peak 1 und 2 zeigen eine gelbe Lumineszenz mit einem Maximum bei 615 m μ . Die spektrale Verteilung dieser Lumineszenz entspricht derjenigen der gelben Gleichgesichtsolumineszenz des ZnO, die bereits früher auf der langwelligen Flanke der grünen Gleichgewichtslumineszenz gemessen wurde. Es besteht also offenbar ein Zusammenhang zwischen der gelben Emission und der Li-Dotierung der Kristalle.

4. Elektrische Leitfähigkeit der Li-dotierten Kristalle

4.1 Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Dotierung

Bei der hier verwendeten Dotierungsmethode sind für den Einbau des Li zwei Prozesse zu unterscheiden. Das Li diffundiert zunächst als Zwischengitter-Li in den Kristall ein. Dieses Zwischengitter-Lithium wird dann gegen ein Zink-Ion ausgetauscht und auf Gitterplätzen substitutionell eingebaut. Im Zwischengitter wirkt das Li als Donator und bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Durch Messung der Leitfähigkeit während der Dotierung wird in [21] qualitativ gezeigt, daß der Eindiffusionsvorgang des (Li_1^+) bei einer Dotierungstemperatur von 850°C aus einer aufgedampften Schicht nach etwa 2 Std. abgeschlossen ist. Die Dotierungstemperatur lag bei den Kristallen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, bei 950°C, so daß die Eindiffusion noch

schneller vor sich ging. Die Dotierungsdauer betrug aber 5-6 Std. Deshalb kann man annehmen, daß die Li-Dotierung durch den Einbau der Li-Atome auf Zink-Gitterplätze bestimmt wird. Dieser Prozeß bei langen Dotierungszeiten entspricht dem von Lander [24] beschriebenen Fall, daß ein bereits mit Li dotierter Kristall nochmals auf Temperaturen über 300°C erhitzt wird, wobei das Li von Zwischengitterplätzen auf Zinkplätze wandert. Das substitutionell eingebaute Li sollte nach Lander als $(Li_S^+)^-$ vorliegen, d.h. als einfach geladener Acceptor. Man erwartet also eine Erniedrigung der Leitfähigkeit.

Dieses Verhalten wurde auch gemessen und ist in Fig.11 aufgetragen. Die Werte sind nach der 4-Sondenmethode gemessen. (Unbeladene Kristalle) Es ist auffällig, daß die Leitfähigkeit offenbar mit dem Quadrat der Li-Konzentration absinkt, also sich ebenso verhält, wie es an Cu-dotierten ZnO-Kristallen gemessen worden war [25]. Außerdem trägt offenbar wie beim Cu nur ein kleiner Teil des insgesamt eingebauten Li zur Erniedrigung der Leitfähigkeit bei. Nimmt man eine mittlere Beweglichkeit von $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ an, so entspricht die an Kristall 8 gemessene Leitfähigkeit einer Ladungsträgerkonzentration von $3,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Im undotierten Kristall darf aufgrund der Leitfähigkeit eine Ladungsträgerkonzentration von $\lesssim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ angenommen werden. Da die chem. bestimmte Li Konzentration 10 ppm betrug, also $\approx 4 \cdot 10^{17}$ Li Atome pro cm^3 , bedeutet dies, daß weniger als 1% der gesamten Li Atome zur Kompensation der vor der Dotierung vorhandenen "Grunddonatoren" verwendet werden.

Versucht man, das gemessene Potenzgesetz der Leitfähigkeit durch ein "Minimalmodell" unter Verwendung der Reaktionspartner $(Li_S^+)^-$, $(Li_i^+)^+$, $(Zn_i^+)^+$ zu erklären, so ist das nicht befriedigend möglich. Ein solches Verhalten kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß entweder 2 neutrale Störstellen oder je eine mit verschiedenen Ladungen ein Assoziat bilden und dieses als Acceptor wirkt. Der erstere Fall liegt offenbar bei Cu-dotierten ZnO-Kristallen vor [22]. Bei Li-Dotierung kann der zweite Mechanismus auftreten:



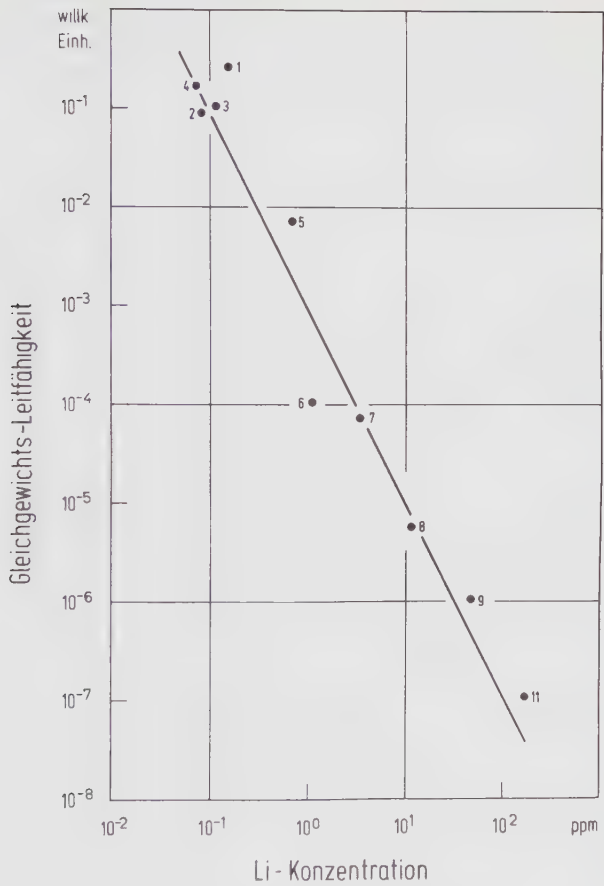


Fig.11: Gleichgewichtsleitfähigkeit von ZnO-Kristallen als Funktion der Li-Konzentration. Die Leitfähigkeiten wurden an den unbelichteten Kristallen gemessen.

Diese Beziehung läßt sich folgendermaßen erklären:

Aus (4.1) und (4.2) erhält man die Reaktionskonstanten:

$$\frac{[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i^+)]}{[(\text{Li}_i^+)^+][(\text{Li}_s^+)^+]} = K_1 \quad (4.4)$$

$$\frac{[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-]}{[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i^+)]} = K_2 \cdot n \quad (4.5)$$

n = zusätzl. Elektronenkonzentration

Ein Beitrag des Zwischengitter-Li zu dieser Zusatzkonzentration wird nicht angenommen, da wir voraussetzen, daß diese Donatoren durch die Acceptorzentren $(\text{Li}_s^+)^-$ kompensiert werden.

$$[(\text{Li}_i^+)^+] = [(\text{Li}_s^+)^-] \approx \frac{1}{2} \cdot [\text{Li}_{\text{chem}}] \quad (4.6)$$

$[\text{Li}_{\text{chem}}]$ ist die chemisch bestimmte, gesamte Li-Konzentration. Es ist dabei außerdem angenommen, daß die Konzentration der Zentren $(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i^+)$ und $(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-$ höchstens 1% von $[\text{Li}_{\text{chem}}]$ betragen und deshalb gegen $[\text{Li}_{\text{chem}}]$ vernachlässigt werden dürfen:

$$[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i^+)] + [(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-] \lesssim 0.01 \cdot [\text{Li}_{\text{chem}}] \quad (4.7)$$

Aus (4.4) und (4.5) ergibt sich dann

$$\frac{[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-]}{[(\text{Li}_i^+)^+][(\text{Li}_s^+)^+]} = K_3 \cdot n \quad K_3 = K_1 \cdot K_2 \quad (4.8)$$

Daraus erhält man mit (4.6):

$$\frac{[(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-]}{[\text{Li}_{\text{chem}}]^2} = K_3 \cdot n \cdot \frac{1}{4} = K_4 \cdot n \quad ; \quad K_4 = \frac{K_3}{4} \quad (4.9)$$

Die Elektronenkonzentration im Kristall vor der Li-Dotierung sei n_0 ; sie wird durch die eingebauten, uncompensierten $(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-$ -Acceptoren erniedrigt:

$$n_0 - n = [(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-] \quad (4.10)$$

Aus (4.9) und (4.10) ergibt sich:

$$\frac{n_0 - n}{[Li_{chem}]^2} = K_4 \cdot n \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{[Li_{chem}]^2} = \frac{n}{n_0 - n} \cdot K_4 \quad (4.12)$$

Daraus gilt für $n \ll n_0$, was zumindest bei Kristallen mit $\sigma < 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ sicher gilt,:

$$n = K_5 \cdot \frac{1}{[Li_{chem}]^2} \quad K_5 = \frac{n_0}{K_4} \quad (4.13)$$

Die Bildung eines solchen $(Li_S^+ Li_I^-)$ -Zentrums erscheint deshalb plausibel, weil das Li ein sehr stabiles Oxid Li_2O bildet und deshalb unter Mitwirkung eines auf Gitterplatz befindlichen Sauerstoffions das beschriebene Zentrum gebildet werden kann. Wenn die Konzentration dieses Oxides außerdem klein bleibt gegenüber der gesamten Li Konzentration, gelten weiterhin die von Lander angeführten Reaktionsgleichungen [24], so daß man bei den verwendeten Dotierungstemperaturen von 900 C annehmen darf, daß die Konzentration von $(Li_I^+)^+$ etwa gleich der von $(Li_S^+)^-$ ist. Dann wäre für die Erniedrigung der Leitfähigkeit nur das als Acceptor wirkende $(Li_S^+ Li_I^-)$ maßgebend und man erhält eine Konzentration n der freien Ladungsträger wie

$$\underline{n = C \cdot 1 / (Li)^2}, \quad (4.13')$$

wobei (Li) die gesamte chemisch bestimmte Li-Konzentration ist.

4.2 Photoleitung

Nach Abkühlen der Li dotierten Kristalle auf He-Temperatur sank die Leitfähigkeit meist bis unter die Meßgrenze von $10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ab. Die Leitfähigkeit wurde bei diesen und den im folgenden beschriebenen Messungen an den im Cryostaten eingebauten Kristallen gemessen. Die Kristalle waren dabei an den Enden mit Hydrokollag kontaktiert worden und es wurde die Änderung des

Stromes bei konstanter anliegender Spannung gemessen. Eine Messung der Leitfähigkeit nach der 4-Sondenmethode war aus konstruktiven Gründen und wegen der Schwierigkeiten beim Aufbringen von Punktkontakten (siehe exp.Teil) leider nicht möglich. Durch Änderung der Spannung konnte jedoch gezeigt werden, daß selbst für kleine Ströme die Unsicherheit durch nichtohmsche Kontakte kleiner als etwa 10% war, also wesentlich kleiner als die durch die Leitfähigkeitsänderung hervorgerufenen Effekte. Ferner wurde durch Abdecken der Kontakte mittels einer Blende gezeigt, daß die Leitfähigkeitsänderungen der Volumenleitfähigkeit und nicht Effekten an den Kontakten zuzuschreiben sind.

Bei Belichtung der Kristalle bei tiefer Temperatur stieg die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen an. Diese Photoleitung konnte bei He-Temperaturen sogar höhere Werte erreichen als die der unbelichteten Kristalle bei Zimmertemperatur. Nach Abschalten der Belichtung und während des Erwärmens der Kristalle bis Zimmertemperatur änderte sich diese Zusatzleitfähigkeit nur geringfügig. In Fig.12 ist der Temperaturgang der Leitfähigkeit eines Kristalles mittlerer Dotierung aufgetragen. Die beiden Kurven zeigen die Leitfähigkeit bei belichteten und unbelichteten Kristall. Aus der Steigung der Kurve der Photoleitung erhält man eine Aktivierungsenergie von ungefähr 1 meV. Wenn die Photoleitfähigkeit durch Belichten der Kristalle bei tiefer Temperatur einmal erreicht worden war, klang sie auch nach Erwärmen der Kristalle auf Raumtemperatur nur sehr langsam ab. Erst nach Ablauf einiger Stunden war die Leitfähigkeit wieder auf den Ausgangswert abgesunken.

4.3 Thermische stimulierte Leitfähigkeit

Wenn die Li-dotierten Kristalle bei tiefer Temperatur angeregt worden waren und anschließend erwärmt wurden, traten außer der langsam abklingenden, eben beschriebenen Photoleitung (Zusatzleitfähigkeit) temperaturabhängige Maxima der Leitfähigkeit auf. Dies waren 2 Maxima bei etwa 35 K und 120 K. Fig.13 zeigt, daß sie mit den optischen Thermolumineszenzpeaks 1 und 2 korreliert sind.

Es tritt also bei Entleerung der Haftstellen, welche das 1. und 2. Glowmaximum verursachen, eine thermische stimulierte Leit-

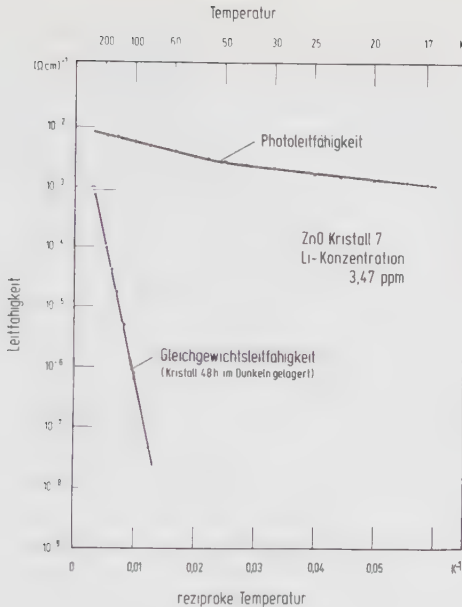


Fig.12: Leitfähigkeit eines Li-dotierten ZnO-Kristalles als Funktion von $1/T$ im unbelichteten Zustand und nach Belichtung (Photoleitfähigkeit). Vor Messung dieser Kurve war der Kristall bereits einmal aufgeheizt worden, um den Beitrag der thermisch stimulierten Leitfähigkeit zu beseitigen.

fähigkeit, kurz TSL genannt, auf. Die Form dieser TSL-Kurven, deren Maxima etwas zu höheren Temperaturen als die der opt. Glowmaxima verschoben sind, ist im Einklang mit berechneten TSL-Kurven [26] .

Die TSL-Kurve von Peak 2 fällt bei 150 K, also am Maximum von Peak 3, steil ab, dieses 3.Maximum liefert also keinen Beitrag zur TSL. Da ZnO außerdem selbst bei starker Li-Dotierung n-leitend bleibt, ist gezeigt, daß die Haftstellen von Peak 1 und 2 Elektronentraps sind, die mindestens teilweise über das Leitungs-

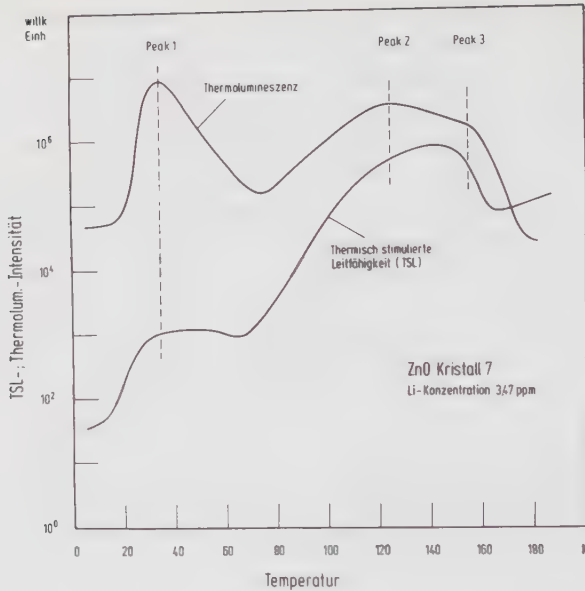


Fig.13: Vergleich der Thermolumineszenz und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit eines Li-dotierten ZnO-Kristalles. (simultan gemessen). Auffällig ist die Abnahme der TSL bei der Temperatur des 3. Maximums.

band entleert werden. Bei den Haftstellen von Peak 3 handelt es sich dagegen anscheinend um Löcherhaftstellen. Die in 4.2 beschriebene zusätzliche Photoleitung und die TSL sind offenbar vollständig unabhängig voneinander. Das zeigt Fig.14: Kurve 1 gibt den Temperaturgang der Leitfähigkeit des unbelichteten Kristalles nach Lagerung im Dunkeln über einen Zeitraum von einigen Tagen. Bei He-Temperatur ist σ kleiner als $10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Nach 2 min. Belichtung erhält man eine Photoleitung von $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Bei darauffolgendem Aufheizen tritt der Photoleitung überlagert eine TSL bei 35 K und 120 K auf (Kurve 2). Anschließend wurde der Kristall wieder abgekühlt

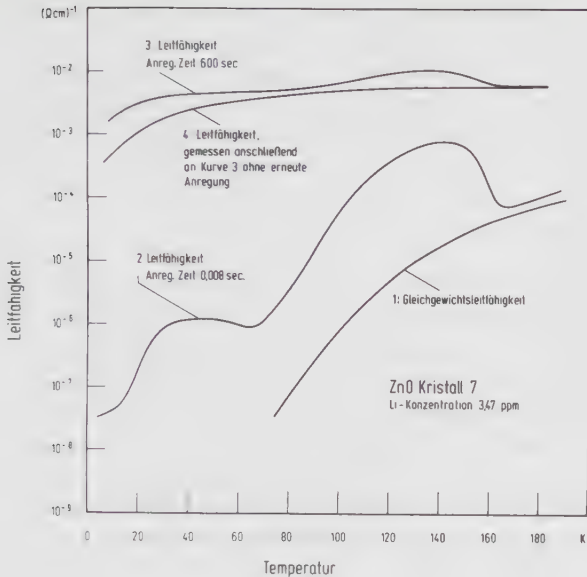


Fig.14: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsleitfähigkeit, der Photoleitung und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit eines Li-dotierten ZnO-Kristalles. Die Kurven sind nacheinander in der Reihenfolge ihrer Numerierung gemessen; vor Messung der Kurve 4 wurde der Kristall nicht erneut angeregt.

und ohne neue Belichtung aufgeheizt (das erste Aufheizen erfolgte über einen Zeitraum von 1 Std). Die Photoleitung ist nicht wesentlich geschwächt worden, aber es tritt keine TSL auf. Ebenso tritt keine optische Emission mehr auf. Dieses Verhalten kann man durch die Annahme erklären, daß die Photoleitung nicht durch Elektronen im Leitungsband erfolgt, sondern sich in einem Störband abspielt. Von diesem Störband aus soll ein optischer Übergang an den Rekombinationszentren der sichtbaren Lumineszenz verboten sein. Aufgrund der kleinen Aktivierungsenergie ist noch wahrscheinlicher, daß es sich um eine "hopping conductivity" zwischen donatorähnlichen Zentren handelt, welche ein Elektron einfangen können.

4.4 Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Leitfähigkeit

Die beschriebene Photoleitung unterscheidet sich in ihrer Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen deutlich von der Thermolumineszenz und der TSL. Eine Sättigung der Photoleitung trat bei der verwendeten Standardanregung erst nach Anregungszeiten von $t_{\text{ex}} > 10 \text{ min}$ ein, während die Thermolumineszenz für $t_{\text{ex}} > 10 \text{ sec}$ gesättigt war. Ebenso war eine starke Abhängigkeit der Photoleitung von der Anregungsintensität festzustellen.

Bei den meisten Messungen wurde nach der Anregung bei He-Temperatur vor dem Beginn des Aufheizens 1 Std. lang das Abklingen der Gleichgewichtslumineszenz beobachtet. Gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit gemessen: In Fig.15 sind diese Messungen für verschiedene Anregungszeiten aufgetragen. Bei kurzer Anregung klingt die Zusatzphotoleitung mit einem ähnlichen Potenzgesetz ab, wie das optische Nachleuchten. Bei anschließendem Aufheizen mißt man eine deutliche TSL. Bei langen Anregungszeiten bleibt die Leitfähigkeit während der Abklingzeit nahezu konstant, ebenso ist der Beitrag der Photoleitung beim Aufheizen fast nicht mehr bemerkbar. Die Konzentration der angeregten Elektronentraps, welche die Thermolumineszenz verursachen, ist nämlich bei Anregungszeiten wie sie für die erste Kurve verwendet wurden, schon gesättigt und bleibt konstant, während die Haftstellen, welche die Photoleitung verursachen, noch nicht ihre Sättigungskonzentration erreicht haben. Auf die Natur der Haftstellen, welche die Photoleitung verursachen, soll jedoch zunächst nicht weiter eingegangen werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse von Abschnitt 4:

Durch die Li-Dotierung wird die Gleichgewichtsleitfähigkeit der Kristalle erniedrigt; sie ist über einen Leitfähigkeitsbereich von $10^{-1} > \sigma > 10^{-7}$ umgekehrt proportional dem Quadrat der chem. bestimmten Li-Konzentration. Diese Leitfähigkeitsänderung wird einem Acceptorzentrum $(\text{Li}_s^+ \text{Li}_i)^-$ zugeschrieben, dessen Konzentration klein bleibt gegenüber der Konzentration der (kompensierten) $(\text{Li}_s^+)^-$ -Acceptoren, welche für die Diskussion der optischen Effekte herangezogen werden. Bei Belichtung der Kristalle tritt eine nahezu temperaturunabhängige Photoleitung auf, die nur sehr langsam über einen Zeitraum von mehreren Stunden abklingt. Nach

geeigneter Anregung kann unabhängig davon bei Erwärmen des Kristalles eine thermisch stimulierte Leitfähigkeit gemessen werden, deren Verlauf Peak 1 und 2 der optischen Glowkurve entspricht. Daraus wird geschlossen, daß bei der Thermolumineszenz für Peak 1 und 2 Elektronenhaftstellen, für Peak 3 Löcherhaftstellen anzunehmen sind.

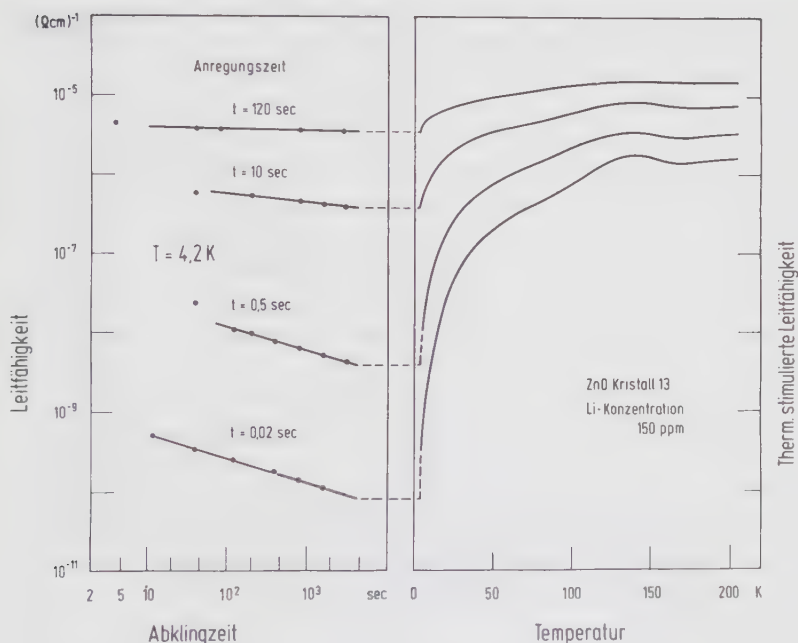


Fig.15: Abklingen der Leitfähigkeit eines Li-dotierten ZnO-Kristalles bei He-Temperatur nach verschiedener Anregungszeit. Gleichzeitig sind die jeweils anschließend gemessenen Kurven der thermisch stimulierten Leitfähigkeit gemessen.

5. Polarisation der gelben Emission

Bisher war aus Abschn. 3.1 und 3.2 nur bekannt, daß Peak 1 u. 2 offenbar mit demselben Rekombinationszentrum verknüpft sind, da sie beide eine gelbe Emission zeigen und daß sie ferner von der Li-Dotierung abhängig sind. Es wurde nun nach einem Indiz gesucht, mit dem das Rekombinationszentrum den bei der Dotierung entstehenden Li-Zentren zugeordnet werden kann.

Dazu bot sich die Messung der Polarisation der Thermolumineszenz an. Es ist nämlich schon seit langem von ESR-Messungen bekannt, daß Li, wenn es substitutionell im ZnO eingebaut ist, ein Zentrum mit stark erniedrigter Symmetrie bildet [27,28]. Es handelt sich dabei um Li-Ionen, welche auf Zn Gitterplätzen eingebaut sind und in der Konfiguration $(Li^+)^-$ als einfacher Acceptor wirken. An einem solchen Zentrum kann bei Belichtung ein Defektelektron eingefangen werden, worauf das Zentrum einem neutralen Acceptor entspricht. Infolge der hohen 2. Ionisierungsenergie des Li entsteht dabei jedoch kein (Li^{++}) Ion, sondern das Defektelektron wird an einem der 4 umliegenden Sauerstoffionen lokalisiert. Im hexagonalen Wurtzitgitter ist eines dieser 4 Sauerstoffionen, welches vom substituierten Li-Ion aus gesehen in Richtung der kristallographischen c-Achse liegt, gegenüber den anderen 3 Sauerstoffionen ausgezeichnet. Wenn das Defektelektron an diesem O^{--} -Ion getrappt wird, soll im folgenden von einem axialen Zentrum gesprochen werden, wenn es an einem der 3 gleichberechtigten übrigen O^{--} -Ionen eingefangen wird, von einem nichtaxialen Zentrum. Diese Zentren sind schematisch in Fig.16 angedeutet.

Durch den polaren Anteil des Kristallfeldes ist die Lage des Defektelektrons an dem axialen Sauerstoffion energetisch bevorzugt; man erhält aus ESR Messungen einen Energieunterschied von etwa 15 ± 4 meV gegenüber der nichtaxialen Position [27]. Infolge dieses Energieunterschiedes ist im thermischen Gleichgewicht der Bruchteil der axialen Zentren größer als derjenige der nicht-axialen Zentren. Wenn man diese axialen Li Zentren als Rekombinationszentren der Thermolumineszenz ansieht, so kann bei der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit dem am Li Zentrum eingefangenen Defektelektron eine stark polarisierte Emission auftreten. Das geschieht sicher, wenn der Übergangsvektor der Emission mit der ausgezeichneten Achse des Li-Zentrums

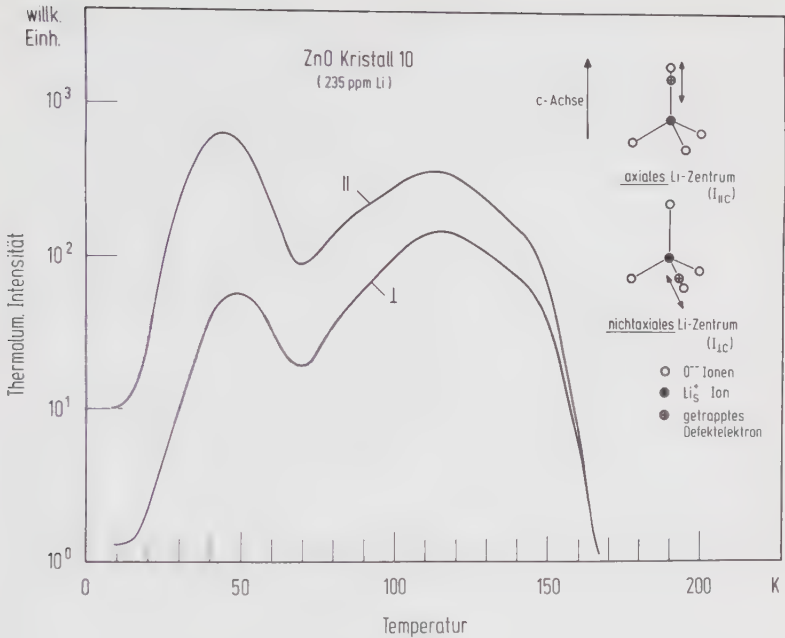


Fig.16: Parallel und senkrecht zur c-Achse polarisierter Anteil der Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles. Außerdem sind schematisch die axialen und nichtaxialen Li-Zentren eingezeichnet, an welchen die Rekombination jeweils stattfindet.

zusammenfällt. Außerdem sollte mit steigender Temperatur der Bruchteil der Li Zentren, bei denen das Defektelektron durch thermische Anregung an einem nichtaxialen Sauerstoffion lokalisiert ist, ansteigen und somit der Polarisationsgrad abnehmen. In der Tat wird genau dieses Verhalten an Peak 1 und 2 beobachtet: In Fig.16 sind sowohl der parallel und senkrecht zur c-Achse polarisierte Anteil der Thermolumineszenz für einen bei der Züchtung Li-dotierten Kristall aufgetragen.

Die gelbe Thermolumineszenz von Peak 1 und 2 ist stark polarisiert; bei tiefen Temperaturen ist die Intensität der parallel zur c-Achse polarisierten Lumineszenz etwa 25 mal größer als die der senkrecht zur c-Achse polarisierten Lumineszenz. In Fig.17 ist die Temperaturabhängigkeit dieses Intensitätsverhältnisses während des Durchlaufens einer Glowkurve aufgetragen.

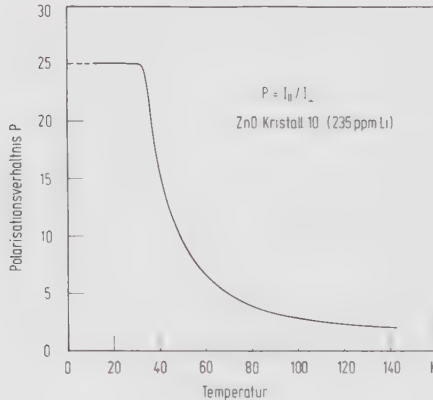


Fig.17: Polarisationsverhältnis der gelben Thermolumineszenz eines Li-dotierten ZnO-Kristalles während des Durchlaufens der Glowkurve.

Die grüne Emission, welche bei dem 3.Maximum gemessen wird, ist dagegen völlig unpolarisiert. Wenn diese Emission von dem in [11] gefundenen (Cu^{++}) Zentrum kommt, ist eine unpolarisierte Strahlung zu erwarten. Dieses Cu^{++} -Zentrum zeigt nämlich auch keine Anisotropie des zugehörigen ESR-Signals. Ebenso ist der bei den gleichzeitig Cu und Li dotierten Kristallen gefundene grüne 80 K-Thermolumineszenzpeak unpolarisiert.

5.2 Polarisation des Nachleuchtens bei 4 K

Wie schon in Abschn.4.2 erwähnt, wurde nach Anregung der Kristalle jeweils über einen Zeitraum von etwa einer Stunde das Nachleuchten

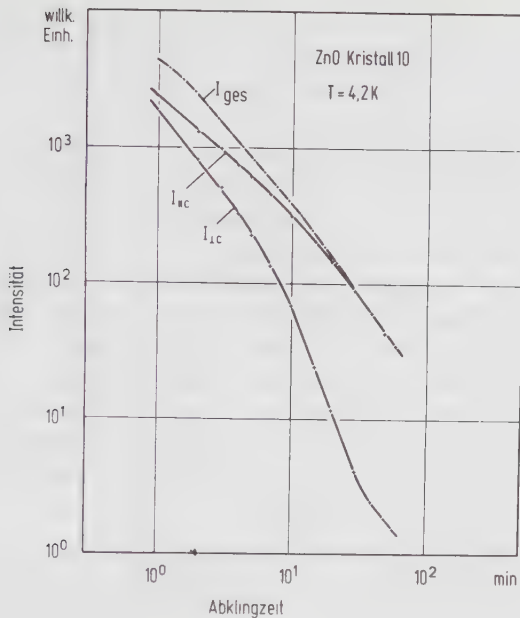


Fig.18: Zeitlicher Verlauf des Nachleuchtens eines Li-dotierten ZnO-Kristalles bei He-Temperatur

bei He-Temperatur beobachtet, bevor die Glowkurve registriert wurde. Der zeitliche Verlauf des Nachleuchtens ist in Fig.18 aufgetragen. Er folgt stückweise einem Potenzgesetz mit Exponenten von -1,1 bis -1,3. Interessant ist jedoch, daß gleichzeitig der Polarisationsgrad der emittierten Strahlung anwächst. Die spektrale Verteilung der Emission während des Nachleuchtens entspricht außerdem genau der gelben Lumineszenz von Peak 1 und 2 der Glowkurve.

Wie schon früher gemessen, [8,11] klingt die grüne Gleichgewichtsemission, welche auch die hier beschriebene Li dotierten Kristalle während der Anregung bei tiefer Temperatur zeigen, sehr schnell ab, so daß für Zeiten von mehr als 5 sec nach Abschalten der Anregung kein Beitrag der grünen Emission mehr zu berücksichtigen ist.

Das Anwachsen des Polarisationsgrades der gelben Emission beim Nachleuchten ist leicht erklärbar, wenn man wieder als Rekombinationszentren für die gelbe Emission die Li-Zentren annimmt: Aufgrund von ESR-Messungen ist bekannt, daß bei der Anregung in nahezu gleicher Konzentration axiale und nichtaxiale Li-Zentren geschaffen werden. Erst während einer "Thermalisierungszeit" stellt sich die Gleichgewichtsbesetzung ein, welche der jeweiligen Temperatur entspricht. Diese Thermalisierungszeit nimmt mit sinkender Temperatur zu und erreicht bei 90 K bereits einige Minuten. Für die Rekombination während des Nachleuchtens steht also ein zunehmender Bruchteil von axialen Zentren zur Verfügung. Bei genügend langer Wartezeit müßten bei He-Temperatur praktisch sämtliche Li-Zentren in dieser Form vorliegen. Man erwartet folglich eine Zunahme des Polarisationsgrades der gelben Lumineszenz, die bei langen Abklingzeiten vollständig $\parallel c$ polarisiert sein sollte. Das stimmt sehr gut mit den Messungen überein.

In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß man während des Durchlaufens der Tieftemperaturflanke von Peak 1 nur dann einen Polarisationsgrad ($I_{\parallel} - I_{\perp} / I_{\parallel} + I_{\perp}$) von 0.92 erhält, wenn vorher diese Einstellung des Gleichgewichts während des Abklingens der Lumineszenz abgewartet worden war, d.h. wenn fast alle aktiven Rekombinationszentren ein am axialen Sauerstoffion eingefangenes Defektelektron besitzen. Wird dagegen die Thermolumineszenz unmittelbar nach Anregung des Kristalles registriert, so zeigt sie einen wesentlich geringeren Polarisationsgrad und erst am Maximum von Peak 1 erhält man dieselben Werte wie bei der Thermolumineszenzmessung mit langem vorhergegangenen Abklingen. Bei der höheren Temperatur von etwa 30 K wird dann nämlich das Gleichgewicht zwischen axialen und nichtaxialen Zentren entsprechend schneller erreicht.

Die Intensität des Nachleuchtens nimmt mit steigender Li-Dotierung der Kristalle zu. Für den zeitlichen Verlauf des Nachleuchtens und der Polarisation konnte aber keine Abhängigkeit von Anregungsintensität und Anregungszeit festgestellt werden.

Zusammenfassung zu Abschnitt 5

Die gelbe Thermolumineszenz von Peak 1 und 2 ist stark polarisiert. Der Polarisationsgrad ist temperaturabhängig. Nach Abschalten der Anregung bei tiefer Temperatur ist ein sehr langsam abklingendes gelbes Nachleuchten zu beobachten, das dieselbe spektrale Verteilung wie die gelbe Thermolumineszenz zeigt. Während des Nachleuchtens nimmt der Polarisationsgrad dieser Emission zu. Zur Klärung dieser Messungen wird für die gelbe Emission ein optischer Übergang an einem substitutionell eingebauten $(\text{Li}^+)^-$ -Zentrum angenommen. Diese Zuordnung wird aufgrund von früheren ESR-Messungen, welche Aufschluß über die Symmetrie eines solchen Zentrums geben, nahegelegt.

6. ESR-Messungen

Das ESR-Signal der axialen und nichtaxialen Li-Zentren ist sehr gut bekannt. In Fig.19 ist dieses Signal der axialen und nichtaxialen Zentren angegeben (aus [27]). Der g-Faktor des Li-Zentrums beträgt 2.0028 wenn das Defektelektron am axialen O^{--} -Ion lokalisiert ist und 2.004, wenn es an einem der nichtaxialen O^{--} -Ionen eingefangen ist. H liegt dabei $\parallel$ zur c-Achse. Wenn diese Zentren als Rekombinationszentren der gelben Lumineszenz des ZnO auftreten, müßte eine Korrelation dieser ESR-Signale mit dem Polarisationsgrad der gelben Emission und mit der Thermolumineszenz möglich sein. Deshalb wurde in den nun beschriebenen Messungen eine direkte Korrelation zwischen ESR-Signal, Lumineszenz, Polarisation der Lumineszenz und Thermolumineszenz gesucht.

6.1 Messung des ESR-Signals und der Thermolumineszenz ⁺

Die ESR-Messungen wurden mit einem Varian-ESR-Spektrometer, welches im X-Band (9.1 GHz) arbeitet, durchgeführt. Der Hohlraum war an einer Seite geschlitzt, so daß die Lumineszenz der Kristalle beobachtet werden konnte. Außerdem wurden für die Lumineszenzmessungen ein drehbares Polarisationsfilter und verschiedene Breitbandinterferenzfilter benutzt, wie sie

⁺ Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr.O.F.Schirmer am Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg/Brq. durchgeführt. [29].

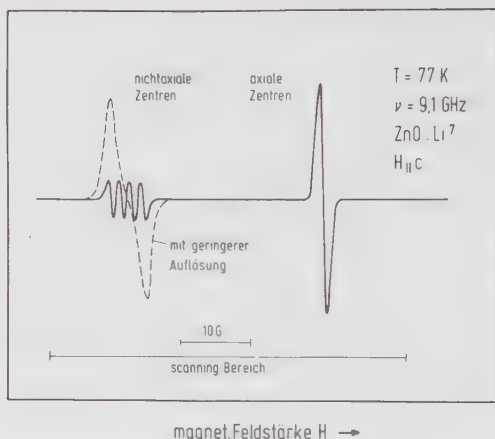


Fig.19: ESR-Signal der axialen und nichtaxialen Li-Zentren (schematisiert). Außerdem ist der in Fig.20 verwendete Scanning-Bereich ($\Delta H = 50$ G) eingetragen.

in Abschn.2.3 beschrieben wurden. Der Cryostat konnte auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, also 21 K, abgekühlt werden. Infolge von Strahlungsverlusten im Cryostaten lag die Temperatur des Kristalles meistens bei etwa 30 K. Das hatte zur Folge, daß bei längerer Wartezeit zwischen Anregung und Thermolumineszenzmessung bereits eine merkliche Abnahme der von angeregten Haftstellen des ersten Maximums stattfand, so daß quantitative Messungen während der Thermolumineszenz auf Peak 2 beschränkt wurden. Nach Anregung der Kristalle mittels einer 100 W Hg-Lampe und geeigneten Filtern für 366 mμ wurde so lange gewartet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den axialen und nichtaxialen Li-Zentren eingestellt hatte. Anschließend wurde der Kristall bis Zimmertemperatur aufgeheizt und Thermolumineszenz- und ESR-Signal registriert. Das Aufheizen geschah durch Erwärmen des ganzen Kühleinsatzes; es konnte in diesem Fall keine konstante Aufheizgeschwindigkeit eingehalten werden. Da die Thermolumineszenz und das ESR-Signal gleichzeitig gemessen und miteinander verglichen werden konnte, störte dieser Umstand

nicht. Während des Aufheizens wurde das ESR-Signal des axialen Li-Zentrums registriert. Zu diesem Zweck wurde das Magnetfeld mit einem Hub von 5 G an der Stelle des Li-Signals gewobelt (1G pro min), so daß Änderung der Intensität und der Breite des ESR-Signals gemessen werden konnte. Dieses Signal muß noch auf die Gesamtkonzentration der paramagnetischen Li-Zentren umgerechnet werden.

Das bei ESR-Messungen registrierte Signal ist bekanntlich proportional der Besetzungsdifferenz $N_2 - N_1$ von zwei durch das Magnetfeld aufgespaltenen Niveaus eines paramagnetischen Zentrums mit entgegengesetzt gerichteten Spin. Für das Verhältnis der Konzentration in den beiden aufgespaltenen Niveaus erhält man:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{g\mu_B H}{kT}} \quad (6.1)$$

wobei g der Landè-Faktor des Zentrums und μ_B das Bohr'sche Magneton bedeuten. Das ESR-Signal I_{ESR} ist also proportional zu

$$I_{\text{ESR}} \sim N_2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)\right) \quad (6.2)$$

Für die Gesamtkonzentration N der paramagnetischen Zentren erhält man damit:

$$N = N_1 + N_2 = I_{\text{ESR}} \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)\right) / \left(1 - \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)\right) \quad (6.3)$$

Im vorliegenden Fall wurde nur das ESR-Signal der axialen Zentren registriert, für den Vergleich mit der Thermolumineszenz muß also noch der Anteil der nichtaxialen Zentren berücksichtigt werden. Für das Besetzungsverhältnis der axialen und nichtaxialen Zentren gilt:

$$\frac{N_{\text{ax}}}{N_{\text{ax}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.4)$$

ΔE ist der Energieunterschied zwischen der Lage des axialen und des (3 fach entarteten) nichtaxialen Zentrums. Für die Gesamtkonzentration C_{tot} der axialen und nichtaxialen Li-Zentren ergibt sich damit

$$C_{\text{tot}} = N_{\text{ax}} \left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right) \quad (6.5)$$

$$C_{\text{tot}} = I_{\text{ESR}} \cdot \frac{\left(1 + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\right)\right)} \cdot \left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right) \quad (6.6)$$

Die so für C_{tot} erhaltenen Werte sind in Fig.20 eingetragen. Außerdem sind während des 2.Thermolumineszenz-Maximums einige Werte der Lichtsumme L der Thermolumineszenz aufgetragen.

$$L = \int_{t_0}^{t_1} I_{\text{TL}}(t) dt \quad (6.7)$$

Man sieht, daß beim Durchlaufen der Glowkurve die Konzentration der paramagnetischen Li-Zentren in der erwarteten Weise abnimmt. In Kontrollmessungen wurde jeweils nach Durchlaufen eines Teiles der Thermolumineszenzkurve der Kristall abgekühlt und das ESR-Signal gemessen. So konnte der noch vorhandene Bestand an Li Zentren bei der Temperatur der Anregung und somit ohne die oben beschriebenen Korrekturen direkt gemessen werden. Das obige Ergebnis wurde bestätigt.

Außerdem fiel auf, daß bei Durchlaufen der gesamten Glowkurve einiger stark dotierter Kristalle zugleich mit Auftreten des 3.Peaks bei 150 K das Signal des Fe^{3+} entstand. Dieses Signal ist auf Fe^{++} -Verunreinigungen zurückzuführen, die als Restverunreinigungen in den Kristallen vorhanden waren. Ein ESR-Signal dieser Zentren erhält man, wenn sie durch Einfang eines Defektelektrons von (Fe^{++}) zu (paramagnetischen) $(\text{Fe}^{3+})^+$ -Zentren umgeladen werden. Das Auftreten dieser Zentren, welche nach Anregung bei tiefer Temperatur offenbar nur zu einem sehr geringen Bruchteil vorhanden waren (unter der Meßgrenze) bedeutet, daß bei $T \geq 150$ K ein Angebot an Defektelektronen im Kristall vorliegt.

Dadurch ist bestätigt, daß die in Abschn.3.2 gemachte Annahme, das 3.Maximum werde von Defektelektronen-Haftstellen gemacht, richtig ist. Es wird später noch gezeigt werden, daß durch das Ausheizen von Löchertraps auch das Auftreten von grüner Lumineszenz bei Peak 3 erklärbar ist.

6.2 Vergleich von Lumineszenz und ESR-Signal während des Nachleuchtens

In Abschn.5.2 war gezeigt worden, daß der Polarisationsgrad der gelben Lumineszenz während des Nachleuchtens zunimmt. Das Auftreten einer polarisierten Emission wird durch die Annahme des Li-Zentrums als Rekombinationszentrum der gelben Emission erklärt.

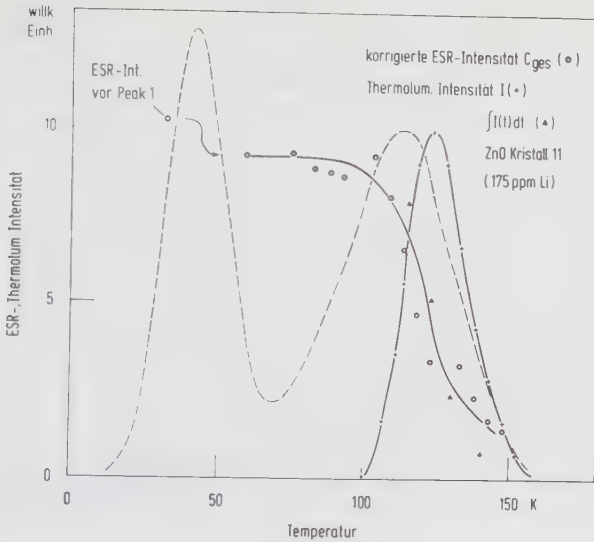


Fig.20: Vergleich der Abnahme des ESR-Signals der Li-Zentren mit der Thermolumineszenzkurve. Die Thermolumineszenz wurde hier mit variabler Heizgeschwindigkeit aufgenommen. Zum Vergleich ist die Kurve für $\xi = \text{const.}$ strichliert eingetragen.

Wenn die Rekombination eines Elektron an einem axialen Li-Zentrum erfolgt, soll die Emission hauptsächlich $\parallel$ zur c-Achse polarisiert sein; wenn die Rekombination an einem nichtaxialen Zentrum stattfindet, soll sie senkrecht zur c-Achse polarisiert sein. Es zeigte sich, daß bei den verwendeten Anregungsbedingungen beide Zentrenarten in nahezu gleicher Konzentration vorhanden sind. Nach Abschalten der Anregung verschiebt sich die Verteilung der Zentren zugunsten der axialen Zentren, bei denen ein Defektelektron von einem axialen $\text{O}^{\cdot\cdot\cdot}$ -Ion eingefangen ist. Damit überwiegt der $\parallel$ c polarisierte Anteil der Emission. Diese Zunahme der axialen Zentren während des Nachleuchtens sollte auch bei der ESR-Messung feststellbar sein. In Fig.21 wird die Änderung des axialen und nichtaxialen Zentrums bei Messung der ESR sowie die Lumineszenz

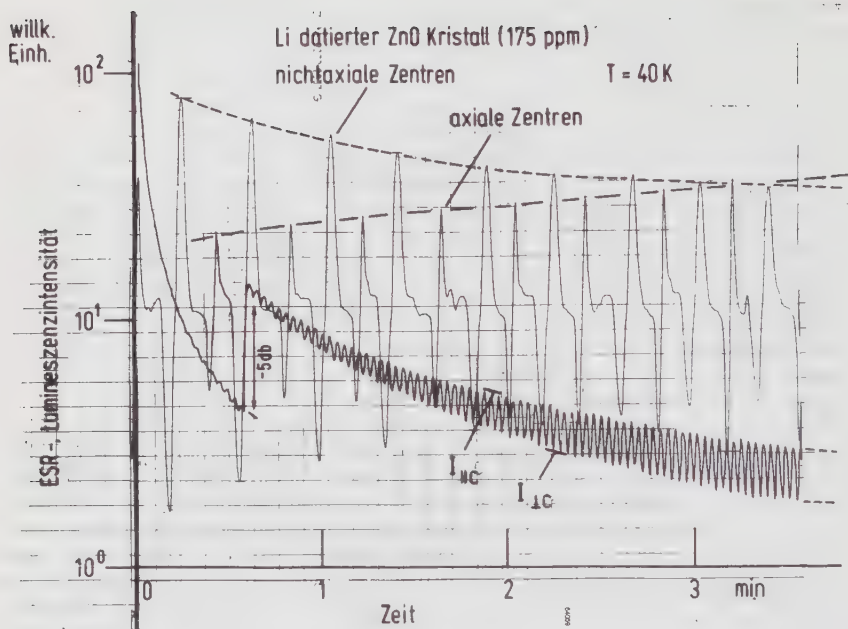


Fig.21: Original-Meßkurve bei gleichzeitiger Registrierung der ESR-Signale der axialen und nichtaxialen Zentren und der polarisierten Lumineszenz. Die Messung wurde nach Anregen des Kristalles während des Thermalisierens der Li-Zentren durchgeführt. Die Lumineszenz wurde durch ein rotierendes Polarisationsfilter simultan registriert. Diese Messung zeigt den Anfang der untersten Kurve von Fig.22.

während des Abklingens gemessen. Der Scan-Bereich des Magnetfeldes war so gewählt, daß bei jedem Durchgang das axiale und nicht-axiale ESR-Signal beobachtet werden konnte ($\Delta H = 50$ G). Die Lumineszenz wurde durch ein rotierendes Polarisationsfilter gemessen, daß Maximum entspricht jeweils dem Anteil $\parallel c$, das Minimum dem $\perp c$. Für eine quantitative Beschreibung wurde das zu erwartende Polarisationsverhältnis P der Li-Zentren in einem

idealen Wurtzitgitter mit folgender Formel berechnet:[29]:

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = P = P_m \cdot \frac{1 + \beta/\alpha \left(\frac{1}{3} + \frac{8}{3} \frac{1}{P_m} \right)}{1 + \beta/\alpha \left(\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m \right)} \quad (6.8)$$

(siehe Anhang II)

Die Emission eines (axialen bzw. nichtaxialen) Li-Zentrums wird jeweils durch einen nichtisotropen "mikroskopischen" Polarisationsensor

$$P_m = \left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_m \quad (6.9)$$

beschrieben. Die Hauptachsen dieses Tensors fallen jeweils mit den Bindungsrichtungen in einem idealen Wurtzitgitter zusammen. Anschaulich bedeutet das, daß die Emission an einem axialen oder nichtaxialen Zentrum jeweils nicht vollständig polarisiert ist, sondern einen Anteil senkrecht zur Bindungsrichtung enthält. Man kann sie zusammengesetzt denken aus einem Anteil eines in Richtung der jeweiligen Zentrenachse liegenden π -Oszillators und einem dazu senkrechten Anteil mit σ -Charakteristik. Das über den ganzen Kristall gemittelte Polarisationsverhältnis, welches gemessen wird, entsteht dann durch dieses "mikroskopische" Polarisationsverhältnis P_m und das Konzentrationsverhältnis der axialen und nichtaxialen Zentren ($\alpha \hat{=}$ nichtax. Z.; $\beta \hat{=}$ axialen Z.). Das Verhältnis β/α kann aus den ESR-Werten von Fig.21 direkt abgelesen werden. Daraus wurde ein Polarisationsverhältnis nach der angegebenen Formel (6.8) berechnet. In Fig.22 sind die so erhaltenen Werte mit dem optisch direkt gemessenen Polarisationsverhältnis verglichen. Die Übereinstimmung für verschiedene Temperaturen ist sehr gut.

Zusammenfassung der Ergebnisse von Abschnitt 6.

Zur Bestätigung des in Abschn.5 vorgeschlagenen Modelles wurden gleichzeitig Messungen der Lumineszenz und des ESR-Signals des Li-Zentrums vorgenommen. Dieses ESR-Signal nimmt proportional der bei der Thermolumineszenz emittierten Lichtsumme ab. Der Polarisationsgrad ist mit der Besetzung der beiden möglichen Konfigurationen des Li-Zentrums verknüpft. Sowohl für die Thermolumineszenz als auch für die Änderung des Polarisationsgrades während des Nachleuchtens kann eine quantitative Beziehung zu den ESR-Messungen angegeben werden. Deshalb wird der Grundzustand der

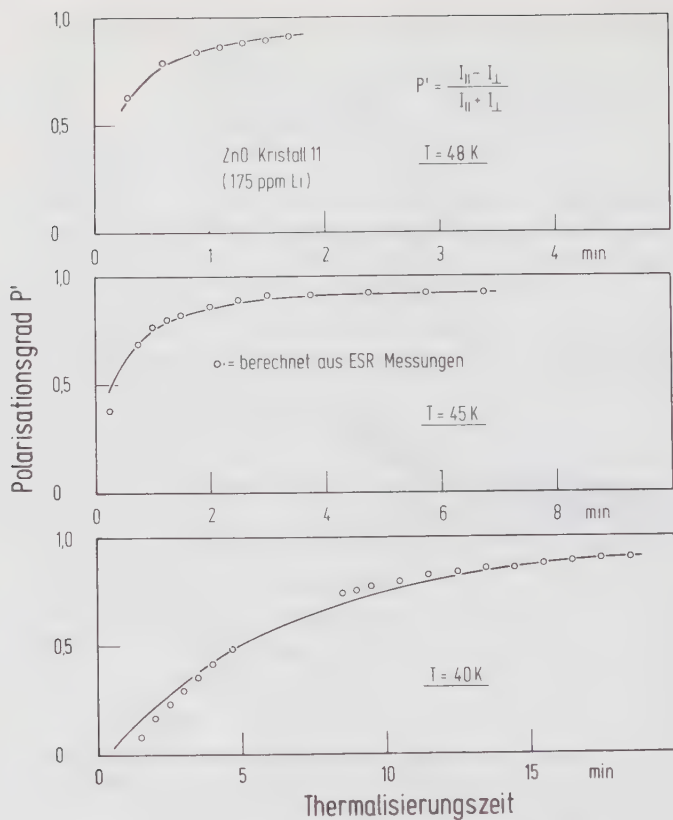


Fig. 22: Vergleich des Polarisationsgrades P' mit der Intensität des ESR-Signals der axialen bzw. nichtaxialen Li-Zentren während des Thermalisierens bei verschiedener Temperatur. Die Meßpunkte sind nach der Formel (6.8) bestimmt; die ausgezogenen Kurven geben das gemessene P' an.

gelben Emission einem substitutionell eingebauten Li^- -Ion mit einem eingefangenen Defektelektron zugeschrieben.

7. Spezielle optische Eigenschaften des Li-Zentrums

7.1 Isotopieeffekte beim Abklingen der gelben Lumineszenz

Zur eindeutigen Bestätigung dieses Modelles wurde das in Abschn.5.2 beschriebene Anwachsen des Polarisationsgrades während des Nachleuchtens bei tiefer Temperatur an einem Kristall gemessen, welcher mit dem Isotop Li^6 dotiert war. Die zu erwartende Änderung kann durch folgende einfache Überlegung plausibel gemacht werden: Wenn wir ein einzelnes Li-Atom in dem starren von den umliegenden O^{--} -Ionen gebildeten Tetraeder betrachten, so ist die Schwingungsfrequenz des Li-Ions umgekehrt proportional der Masse bei gleich angenommenen Kraftkonstanten. Sie sollte bei dem Li^6 -Ion also um etwa 1.2 höher liegen. Für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen axialen und nichtaxialen Zentren ist nun die Übergangsrate eines am Sauerstoffion getrappten Loches maßgebend. Man weiß aber, daß das axiale O^{--} -Ion stark von der Gleichgewichtslage des ungestörten Gitters verschoben ist. (Der Abstand ist etwa um 40% größer als der des ungestörten Gitters) Das kommt daher, daß es in einem stark axialen Feld liegt, welches von den Zn^{++} -Liganden und dem einfach geladenen Li^- -Zentralion gemacht wird. Wegen dieser starken Verzerrung erscheint plausibel, daß für die thermische Umbesetzung eines Defektelektrons aus der nichtaxialen in die axiale Position auch der Einfluß der lokalisierten Schwingungszustände des Li-Ions zu betrachten ist. Die Frequenzen dieser Schwingungen sind proportional zu $m^{-1/2}$ des eingebauten Ions und liegen deshalb für Li^6 höher als für Li^7 . Außerdem ist auch ihre Amplitude bei gleich angenommenen Kraftkonstanten für Li^6 größer als für Li^7 . In [27] wird gezeigt, daß für die Energieverschiebung des Grundzustandes des Li-Zentrums auch ein dynamischer Anteil des Potentials zu berücksichtigen ist, der von dem Mittelwert des Quadrates dieser Amplituden bestimmt wird. Diese Energieverschiebung ergibt sich für Li^6 kleiner als für Li^7 und die in [27] gemessenen Änderungen des g-Faktors lassen sich damit gut erklären. Dann erscheint es naheliegend, daß auch der Energieunterschied zwischen den axialen und nichtaxialen Li^6 -Zentren geringer ist als bei Dotierung mit Li^7 . Demnach würde bei gleicher Temperatur der Übergang eines am nicht-axialen Sauerstoffion eines Li^6 -Zentrums eingefangenen Defekt-

elektrons in die axiale Position schneller erfolgen als bei einem Li^7 -Zentrum. Das bedeutet, daß die Konzentration der nicht-axialen Zentren von dem Wert, den sie bei UV-Anregung des Kristalles hat, schneller auf den (kleineren) Endwert absinkt. Das wurde in folgendem Experiment gezeigt:

Es wurde aus 2 Kristallen, von denen einer mit Li^6 nachdotiert worden war (160 ppm) und der andere nur mit Li^7 dotiert worden war (189 ppm) jeweils ein dünnes Scheibchen geschnitten und beide Scheiben nebeneinander auf einem Kristallträger befestigt. Die Beobachtung geschah in Richtung der c-Achse, so daß die axialen Zentren keinen Beitrag zur Emission ergaben. Außerdem wurden die Seitenflächen der Kristalle abgedeckt und nur die beiden etwa gleich großen Stirnflächen blieben frei. Ferner waren vor den Kristallen je ein Stück einer Polarisationsfolie befestigt, deren optische Achsen zueinander um 90° versetzt wurden. Mittels dieser Anordnung konnte durch Drehen eines außerhalb des Cryostaten angebrachten Polarisationsfilters wahlweise jeweils eines der beiden Kristallstücke beobachtet werden, während die Emission des anderen bis auf etwa 0.3% gesperrt war. Durch kontinuierliches Drehen des externen Polarisationsfilters ist damit eine "optische geschoppte", gleichzeitige Messung des Abklingens der beiden Kristalle möglich.

In Fig.23 sind die Ergebnisse gezeigt: Das schnellere Abklingen der nichtaxialen Zentren bei dem Li^6 -dotierten Kristall steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem angenommenen Modell. Es ist zu beachten, daß durch die Geometrie der Anordnung hier hauptsächlich der Relaxationsprozeß zwischen nichtaxialen und axialen Zentren die Intensitätsänderung verursacht; die Gesamtkonzentration der Li-Zentren nimmt im selben Zeitraum wesentlich schwächer ab. Als Kontrollmessung wurde der Versuch in derselben Anordnung mit 2 Li^7 -dotierten Kristallen durchgeführt; in diesem Fall erhält man ein identisches Zeitverhalten des Abklingens. Durch diesen Versuch ist die Identifikation des Li Zentrums als Aktivator der gelben Emission bei Nachleuchten und Thermolumineszenz gesichert.

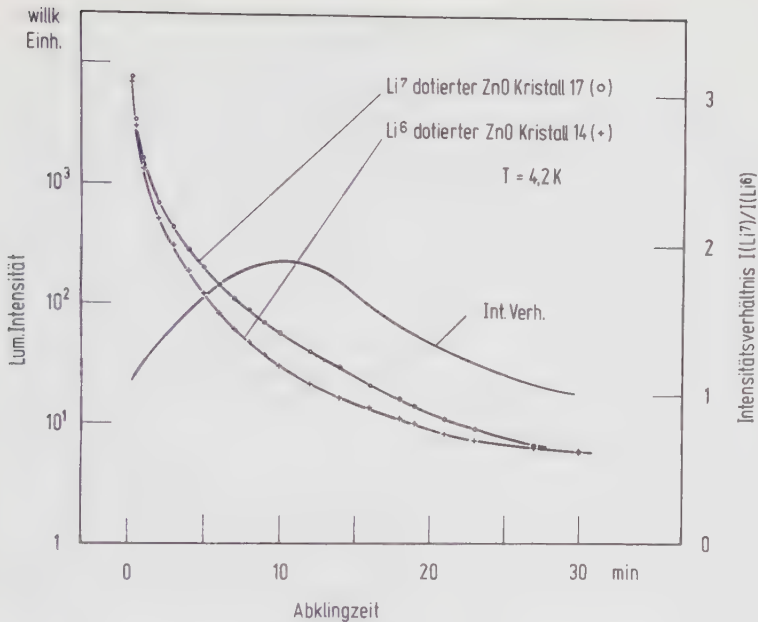


Fig. 23: Vergleich der gelben Lumineszenz eines Li⁶ und Li⁷-dotierten Kristalles während des Abklingens bei He-Temperatur. Die Beobachtung erfolgte in Richtung der c-Achse, so daß nur die Emission der nichtaxialen Zentren beobachtet wird. Außerdem ist das Verhältnis der beiden Intensitäten eingezeichnet.

7.2 Einfluß von zusätzlicher Anregung im sichtbaren Spektralbereich und im nahen IR

Aus ESR-Messungen war bereits bekannt, daß die Besetzung der (axialen und nichtaxialen) Li-Zentren durch Einstrahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich und im nahen IR geändert werden kann [28]. Es sollte deshalb untersucht werden, welchen Einfluß ein solches "Ausleuchten" auf die gelbe Emission hat, da bei der Gleichgewichtslumineszenz der Gelbanteil von der grünen Bande

des ZnO überdeckt wurde, war eine Messung während der UV-Anregung und gleichzeitigem "Ausleuchten" unmöglich. Deshalb wurden die Messungen nach Anregung der Kristalle während des Nachleuchtens bei He-Temperatur durchgeführt. Der Kristall wurde in Abständen von 10 min jeweils für 1 min mit der Wellenlänge des ausleuchtenden Lichtes bestrahlt. Die Ausleuchtversuche wurden mittels einer 250 W Halogenlampe und einem Bausch & Lomb 250 mm Monochromator, sowie diversen Sperrfiltern zur Vermeidung der 2.Ordnung durchgeführt. Die spektrale Breite der ausleuchtenden Strahlung betrug etwa 20 m μ und es wurde mit konstantem Quantenstrom eingestrahlt, der um eine Größenordnung kleiner war als bei Anregung mit der 366 m μ Hg Linie. Gemessen wurden die Änderung des Polarisationsgrades und der Intensität des Nachleuchtens infolge dieser Einstrahlung.

Für einen bestimmten Wellenlängenbereich wurde unmittelbar nach den Einstrahlungs-Perioden ein kleinerer Polarisationsgrad der gelben Emission gemessen; die Intensität hatte dagegen zugenommen. In der folgenden 10-minütigen Beobachtungsperiode näherten sich diese Parameter wieder ihrem Gleichgewichtswert, völlig analog zu ihrem Verhalten nach der ursprünglichen UV-Anregung. Das Verhältnis der Intensitäten und des Polarisationsgrades nach und vor der Einstrahlung ist in Fig.24 aufgetragen.

Die Verminderung des Polarisationsgrades läßt sich auf 2 Arten erklären. Einmal könnten durch die ausleuchtende Strahlung Elektronen aus dem Valenzband in die mit einem Defektelektron besetzten Li-Zentren angeregt werden. Die für die Rekombination zur Verfügung stehenden Zentren würden dadurch vermindert. Wenn außerdem der Einfangquerschnitt für die axialen Zentren größer wäre, würde deren Konzentration stärker abnehmen und der Polarisationsgrad müßte geringer werden. Ebenso müßte die Gesamtintensität der gelben Emission abnehmen, da die Gesamtkonzentration der angeregten Li-Zentren kleiner wird. Ein solcher Mechanismus wird von Broser auch für das Cu-Zentrum in ZnS angenommen [30]. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß aus den Li-Zentren, welche bereits an der Rekombination teilgenommen haben, die also wieder als $(\text{Li})^+$ im Kristall vorliegen, ein Elektron in das Leitungsband angeregt wird. Dadurch würden zusätzliche Rekombinations-

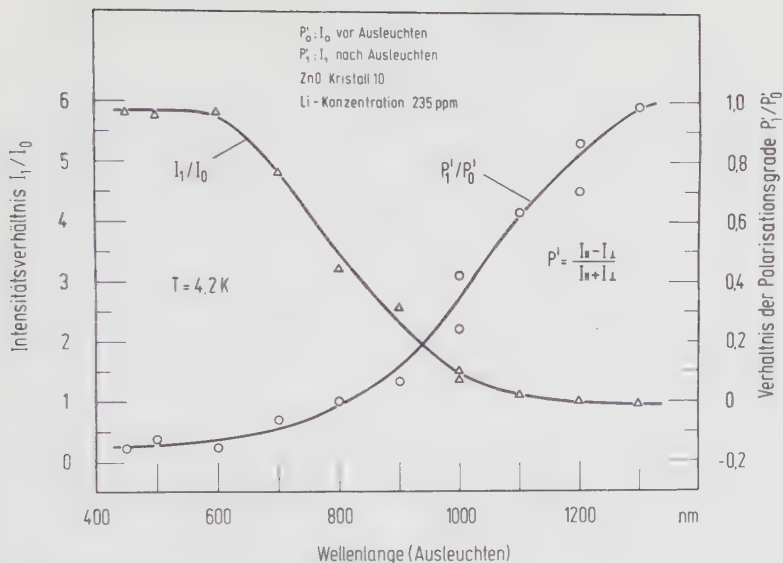


Fig. 24: Änderung der Intensität und des Polarisationsgrades des gelben Nachleuchtens bei zusätzlicher Belichtung des Kristalles mit Licht verschiedener Wellenlänge (Ausleuchten). Die Messung wurde bei He-Temperatur durchgeführt. Der Polarisationsgrad wird bei Ausleuchten mit $\lambda \leq 500 \text{ m}\mu$ negativ!

zentren (Li^+) $\oplus$ erzeugt. Nachdem bei der UV-Anregung axiale und nichtaxiale Li-Zentren in etwa gleicher Konzentration gemacht werden, ist es verständlich, daß es bei dieser "Zentrenanregung" ebenso ist. Es stehen also nach der Einstrahlung wieder mehr nichtaxiale Zentren für die Rekombination zur Verfügung und deshalb nimmt der Polarisationsgrad ab. Die an den nichtaxialen $\text{O}^{\text{---}}$ -Ionen erzeugten Löcher gehen erst wieder während der folgenden Thermalisierungszeit in die axialen Positionen über. Wenn diese Vorstellung stimmt, müßte auch die Gesamtintensität der gelben Emission nach dem Ausleuchten größer sein, da mehr Rekombinationszentren zur Verfügung stehen und ein Teil der aus den Li-Zentren ins Leitungsband angeregten Elektronen auch wieder in

Elektronentraps eingefangen werden kann, welche bereits entleert waren. Dieser Effekt entspricht genau den Messungen.

In Übereinstimmung mit diesem Modell läßt sich auch während des Ausleuchtens eine Erhöhung der Leitfähigkeit etwa um den Faktor 2 durch die erhöhte Elektronenkonzentration im Leitungsband beobachten. (Der Effekt ist gering, da wegen der langen UV-Anregung die in Abschn.4.2 beschriebene Photoleitung dominiert).

Besonders auffällig war, daß bei den Ausleuchtversuchen mit kurzen Wellenlängen der Polarisationsgrad sogar seine Vorzeichen änderte. In der folgenden Thermalisierungsperiode nahm dieser negative Polarisationsgrad ($I_{\perp} > I_{\parallel}$) dann zuerst ab und nach dem Nulldurchgang erhielt man wieder das gewohnte Verhalten des zunehmenden positiven Polarisationsgrades. Dieser Effekt war besonders deutlich, wenn die bei den Ausleuchtversuchen verwendete Strahlung polarisiert war mit der Polarisationsrichtung $\phi \perp c$. Wegen apparativer Schwierigkeiten wurden diese Experimente jedoch nur qualitativ durchgeführt. Das Ausleuchten entspricht nach dem vorgeschlagenen Modell weitgehend einer Zentrenanregung. Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron von dem nichtaxialen Sauerstoffion des Zentrums in das Leitungsband höher ist als von den axialen Positionen, liegen nach dem Ausleuchten mehr Zentren vor, welche an einem nichtaxialen Sauerstoffion mit einem Loch besetzt sind. Demnach überwiegt zunächst die $\perp c$ polarisierte Emission. Die axialen und nichtaxialen Li-Rekombinationszentren der gelben Emission können also offenbar sowohl durch Einfang eines Defektelektrons aus dem VB als auch durch Anregung eines Elektrons in das LB geschaffen werden. Nachdem die UV-Anregung der Thermolumineszenz auch mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 366 \text{ m}\mu$ möglich ist (langwelliger als dem Bandabstand entspricht), scheint der zweite Mechanismus hier ebenso beteiligt zu sein. Dementsprechend wurde, besonders bei den schwach dotierten Kristallen, nach UV-Anregung in den ersten Minuten des Thermalisierens ein schwach negativer Polarisationsgrad festgestellt.

Wenn man also die Wirkung des Ausleuchtens als die Anregung von Elektronen aus solchen Li-Zentren, welche schon an der gelben

Emission beteiligt waren, in das Leitungsband ansieht, sind die beobachteten Messungen mit diesem Modell völlig in Einklang.

Zu beachten ist, daß der Grundzustand für die Ausleuchtversuche derjenige des geladenen Acceptors $(\text{Li}^+)^-$ ist. Dessen energetische Lage braucht nicht mit der des Grundzustandes für die gelbe Emission übereinstimmen. Der Grundzustand für die gelbe Lumineszenz ist das Li-Zentrum mit einem eingefangenen Defektelektron, also ein Zustand, der einem neutralen Acceptor ähnelt. Die Lage beider Niveaus können wir nun im Bändermodell näherungsweise fixieren. Aus der kurzwelligen Grenze der gelben Emission von etwa 2.5 eV ergibt sich die Lage des $(\text{Li}^+)^-\oplus$ -Zentrums zu etwa 0.8 eV über dem Leitungsband bei He-Temperatur. Das $(\text{Li}^+)^-$ -Zentrum ist die stabile Konfiguration des Li-Zentrums. Es muß also über dem Fermi-niveau liegen. (Dieses liegt bei den stärker Li-dotierten Kristallen mindestens bei tiefen Temperaturen etwa in der Mitte der verbotenen Zone, also etwa 1,6 eV unter dem LB) In Übereinstimmung damit erhält man aus der langwelligen Grenze der Strahlung, die das Ausleuchten verursacht, eine Lage des $(\text{Li}^+)^-$ -Zentrums von etwa 1 eV unter dem Leitungsband.

Im Rahmen dieser Ausleuchtversuche bietet sich auch eine Erklärungsmöglichkeit für die Messung der Photoleitung während sehr intensiver Anregung von Li-dotierten ZnO-Kristallen an, wie sie von Pensl gemessen wurde [31]. Man erhält dort verschiedene Lebensdauern der Elektronen für die Richtungen parallel und senkrecht zur c-Achse. Während der Anregung laufen die Konkurrenzprozesse des Ausleuchtens und der Rekombination der Elektronen an den Li-Zentren nebeneinander ab. In Abschn. 8.1.1 wird gezeigt, daß der Einfangquerschnitt für Elektronen an den axialen und nichtaxialen Zentren verschieden ist. Bei Anregung bei Raumtemperatur sind beide Zentrenarten in etwa gleicher Konzentration vorhanden. Der mikroskopische Unterschied des Einfangquerschnittes kann sich dann makroskopisch in einer verschiedenen Lebensdauer der Elektronen bei Bewegung in Richtung der c-Achse oder senkrecht dazu äußern. Ob die in [31] angenommenen tiefen Haftstellen, in denen die Elektronen schließlich getrappt werden, auch dem Li^+ zuzuschreiben sind, erscheint dagegen fraglich.

8. Diskussion eines Modelles für die Rekombinationsmechanismen und für die Elektronenhaftstellen der Thermolumineszenz

8.1 Einfluß von Paarrekombination

Nachdem im vorhergegangenen die gelbe Lumineszenz des ZnO eindeutig der Rekombination an Li-Zentren zugeordnet werden konnte, sollen jetzt noch einige mit dem bisher diskutierten Modell nicht erklärbare Details dieser Lumineszenz besprochen werden. Außerdem soll die Frage nach der Art der Elektronentraps diskutiert werden, über die bisher noch keine Aussage gemacht werden konnte.

8.1.1 Auswirkung von Paarrekombination auf den Polarisationsgrad

Das physikalisch interessanteste Merkmal der gelben Emission ist ihre starke Polarisation. Es wurde bereits in Abschn.5 diskutiert, daß sie darauf zurückzuführen ist, daß ein am Li-Zentrum getrapptes Loch bevorzugt am axialen Sauerstoffion (bzgl. der c-Achse) dieses Zentrum lokalisiert ist. Ein solches Zentrum im hexagonalen Wurtzitgitter der Raumgruppe C_{6v} besitzt im Grundzustand eine durch die Darstellung Γ_1 beschreibbare Symmetrie. Die Rekombination muß mindestens in dem Temperaturbereich, in dem sie von einer TSL begleitet ist, größtenteils aus dem Leitungsband erfolgen. Da dieses ebenfalls Γ_1 Symmetrie besitzt, sollten nach Auswahlregeln, die aufgrund der Gruppentheorie angebar sind, eine Emission nur $\parallel c$ polarisiert erlaubt sein. Das würde bedeuten, daß bei sehr tiefen Temperaturen nach hinreichend langer Wartezeit nur noch die axialen Zentren besetzt sein sollten mit einem resultierenden Polarisationsgrad $P' = (I_{\parallel} - I_{\perp} / I_{\parallel} + I_{\perp}) = 1$. Es ist jedoch zu bedenken, daß der Polarisationsgrad kleiner sein kann, wenn angenommen wird, daß der Übergang an einem isolierten axialen oder nichtaxialen Zentrum nicht vollständig polarisiert ist. Dem wird durch Einführung eines mikroskopischen Polarisationsgrades P_m , wie er in Abschn.6.2 beschrieben wurde, Rechnung getragen. Dieser mikroskopische Polarisationsgrad wird durch die Struktur des Zentrums bestimmt und ist für die Rekombination mit einem Defektelektron sowohl an axialer als auch an nichtaxialer Position gleich angenommen. Für das Polarisationsverhältnis $P = I_{\parallel} / I_{\perp}$ gilt dann die in Abschn.6.2 angegebene Formel. Für das Verhältnis von nichtaxialen zu axialen Zentren, welches dort direkt aus ESR-Messungen bestimmt worden war, ist einzusetzen:

$$\beta/\alpha = w \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (7.2)$$

ΔE ist die Energiedifferenz der axialen und nichtaxialen Zentren. Die Heizgeschwindigkeit bei Messung der Glowkurve war so klein gewählt, daß diese Gleichgewichtsverteilung als richtig angesehen werden kann. In Fig.25 ist das Polarisationsverhältnis als Funktion von $1/T$ während des Durchlaufens einer Glowkurve aufgetragen. Ferner ist die berechnete Kurve für P eingetragen. Für die Berechnung wurde zugrundegelegt:

$$P = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = P_m \cdot \frac{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{P_m}\right) \cdot w}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \left(\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m\right) \cdot w} \quad (7.3)$$

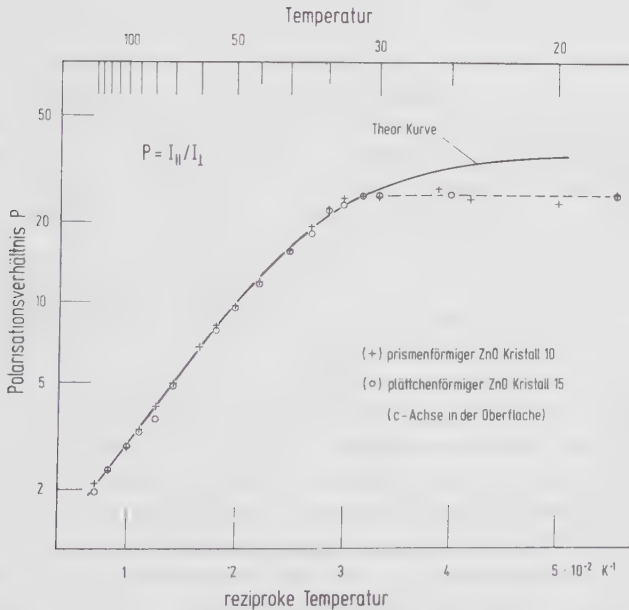


Fig.25: Polarisationsverhältnis als Funktion von $1/T$ für 2 Li-dotierte ZnO-Kristalle verschiedener Form. Die Messung wurde während einer Glowkurve durchgeführt. Die ausgezogene Kurve ist nach Gl.(7.3) berechnet.

Mit dem Faktor w soll berücksichtigt werden, daß das Polarisationsverhältnis P für $T \gg 300$ K offenbar nicht 1 wird, sondern sogar kleiner wird. Man kann diesen Effekt darauf zurückführen, daß die nichtaxialen Zentren einen größeren Eingangsquerschnitt für Elektronen besitzen als die axialen Zentren.

Die in der Gleichung auftretenden Parameter $w, P_m, \Delta E$ wurden nun so variiert, daß für $T \geq 30$ K eine möglichst gute Anpassung an die Meßkurve erreicht wurde. Die Parameter dafür ergaben sich zu

$$w = 1.2; P_m = 35; E = 11 \text{ meV},$$

der letzte Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit früher aufgrund von ESR-Messungen bestimmten Werten [27]. Für $T > 30$ K stimmen die gemessenen Werte von P mit den berechneten sehr gut überein.

Auch nach dieser Anpassung tritt jedoch für $T < 30$ K eine Abweichung von den experimentellen Werten auf. Man kann zwar durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung, wobei die Symmetrie des Leitungsbandes nicht mehr durch Γ_1 , sondern durch Γ_7 beschrieben wird, einen 1 c polarisierten Emissionsanteil erhalten, doch sollte diese Aufspaltung im ZnO klein sein. Damit sollte auch der 1 c polarisierte Anteil kleiner als 1% sein [32]; bei der Messung erhält man jedoch $I_{\perp} \approx 0.04 \cdot I_{\parallel}$. Durch verschiedene Kontrollmessungen wurde geprüft, daß Meßfehler infolge von Depolarisation höchstens einen 1 c polarisierten Anteil von 0.3% ergeben können. (Das wurde kontrolliert, indem direkt vor dem Kristall im Cryostaten eine Polarisationsfolie angebracht wurde und die gelbe Lumineszenz im Nachleuchten gemessen wurde. In dieser Anordnung ergab sich ein 1 c polarisierter Anteil von 0.3%, (vermutlich nicht wegen Depolarisation durch Streuung, sondern durch die verwendete Polarisationsfolie bedingt)). Als Fehlerquelle käme ferner Depolarisation durch innere Reflexion im Kristall in Frage. Dieser Effekt war offenbar zu vernachlässigen, da Ergebnisse an einem plättchenförmigen, sehr dünnen Kristall (mit abgedeckten Seiten) zu demselben Resultat führten.

Als zwanqlose Erklärung für die Abnahme des Polarisationsgrades wurde deshalb das Auftreten von Assoziaten aus den $(Li^+)^-$ Akzeptoren und aus Donatoren angenommen. Es soll sich dabei um solche

donatoren handeln, die eine Haftstelle für Elektronen ausbilden können. Das am Donator getrappte Elektron soll dann nicht nur über das Leitungsband, sondern auch über einen angeregten Zustand des Zentrums direkt mit dem am Acceptor eingefangenen Defektelektron rekombinieren können. Es wird angenommen, daß die Donatoren dieselben sind, welche von der Züchtung her mit einer Konzentration von $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im Kristall vorhanden sind. Über ihre Natur soll vorerst noch nichts ausgesagt werden; vielleicht handelt es sich hauptsächlich um substitutionell eingebautes Al^{3+} . Durch solche Assoziate wird die Symmetrie des Zentrums erniedrigt und es gelten somit andere Auswahlregeln, wenn der optische Übergang zwischen Zuständen des Donators und Acceptors eines solchen Assoziates erfolgt. Wenn die beiden Partner direkt auf benachbarten Gitterplätzen eingebaut würden, so ist zu unterscheiden zwischen dem Einbau auf axialen Tetraederplätzen, wobei die Symmetrieachse des Zentrums mit der kristallographischen c-Achse zusammenfällt, und nichtaxialen Tetraederplätzen. Im ersteren Fall erhält man ein Zentrum mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{3v} , im zweiten Fall eines mit der Symmetrie der Punktgruppe C_s . Dieses letztere Zentrum besitzt als Symmetrieelement nur noch eine Spiegelebene, deren Lage durch die D-A-Achse und die c-Achse bestimmt sind. Die Auswahlregeln für optische Übergänge und die resultierende Polarisierung der Emission solcher Paare mit Plätzen nächster Nachbarn sind von Patrick in [33] angegeben. Weiter erscheint es sinnvoll, daß Elektronen, die in einer Haftstelle eines Donators, der an diesem Zentrum beteiligt ist, eingefangen sind, durch thermische Anregung nicht in das Leitungsband angeregt werden, sondern über angeregte Zustände der Haftstelle direkt mit dem zugehörigen Acceptor rekombinieren. Es ist aber zu fragen, ob solche Paare auf Plätzen nächster Nachbarn bei den vorliegenden Messungen eine Rolle spielen. Bei dem ESR-Signal der Li-Zentren konnte ein Beitrag solcher Paare bei den verwendeten Anregungsbedingungen nicht festgestellt werden. Bei den optischen Messungen ist außerdem zu beachten, daß die Lebensdauer angeregter Zustände solcher Paare sehr gering ist, so daß ihr Beitrag beim Abklingen der Lumineszenz nur in den ersten μsec beobachtbar ist. Wie in Abschn. 7.1.2 nochmals betont werden wird, entzieht sich damit bei den geschilderten Experimenten die Lumineszenz solcher Paare der Messung; sie könnte nur durch zeitaufgelöste Spektroskopie

im μsec -Bereich beobachtet werden. Wir brauchen also die Beiträge von Paaren auf benachbarten Gitterplätzen in der folgenden Diskussion nicht zu berücksichtigen.

Wenn also im folgenden der Einfluß von engen Donator-Acceptor-Paaren diskutiert wird, so soll damit eine Konfiguration beschrieben werden, in der Donator und Acceptor durch einen Mindestabstand von einigen Gitterkonstanten getrennt sind. In [33] werden diese Zentren mit dem Symbol D..A bezeichnet. Die durch die Lage des Acceptors und Donators ausgezeichnete "Achse" eines solchen Zentrums braucht dann nicht mehr mit einer Bindungsrichtung des ungestörten Gitters übereinzustimmen; für Abstände, die größer sind als einige Gitterkonstanten, kann man die Achsenrichtungen als nahezu statistisch im Kristall verteilt ansehen. Im Gegensatz etwa zu den Verhältnissen im Zinkblende-Gitter, hat ein solches Zentrum im Wurtzitgitter nur noch die Symmetrie der Punktgruppe C_1 ; d.h. nur die Identität als Symmetrieelement. Für die Lumineszenz, die bei Paarrekombination an einem solchen Zentrum emittiert wird, sollte man deshalb keine Polarisation erwarten. Nun ist jedoch zu beachten, daß ein isoliertes Li-Zentrum, welches mit einer Defektelektron besetzt ist, bereits ein sehr stark verzerrtes Zentrum bildet. Es erscheint darum plausibel, den Einfluß der Paarbildung bei größeren Paarabständen als Störung zu betrachten, die sich in einer Beimischung eines Anteils niedrigerer Symmetrie in der Lumineszenz auswirkt und den Polarisationsgrad der Lumineszenz des ungestörten Li-Zentrums nur verkleinert. Da man bei ESR-Messungen nur Zustände des Li-Zentrums untersucht, sollte der Einfluß der Paarbildung hierauf noch kleiner sein als bei optischen Übergängen. Dort ist nämlich bei direkten Übergängen zwischen Donator und Acceptor außerdem der durch Paarbildung gestörte Anfangszustand des am Donator getrappten Elektrons maßgebend. Dieser ist allerdings nur zu berücksichtigen, wenn die thermische Anregung des getrappten Elektrons in einen angeregten Zustand derselben Haftstelle führt, von wo aus die Rekombination stattfindet. Es wird im folgenden angenommen, daß dieser Prozeß, der bei Assoziaten auf benachbarten Gitterplätzen sehr wahrscheinlich ist, mit zunehmendem D-A-Abstand durch den Konkurrenzprozeß der Anregung des getrappten Elektrons in das Leitungsband ersetzt wird. Bei großen D-A-Abständen erfolgt die

Rekombination dann zunehmend aus dem Leitungsband und der Einfluß des gestörten Acceptor-Zustandes verschwindet; der Polarisationsgrad der Lumineszenz wird nur noch durch die Symmetrie des Endzustandes, also des schwach gestörten Li-Zentrums bestimmt.

Die geschilderte Vernachlässigung von D-A-Paaren auf benachbarten Gitterplätzen wird im folgenden formal dadurch berücksichtigt, daß der kleinste bei Paarbildung mögliche Abstand größer als die Gitterkonstante angenommen wird. Dies ist eine relativ grobe Näherung, doch ist eine detaillierte Berücksichtigung des Betrages von sehr eng benachbarten Paaren wohl erst möglich, wenn man z.B. aufgrund von zeitaufgelöster Spektroskopie experimentelle Daten darüber vorliegen hat. Eine Abschätzung des Abstandes der größten Annäherung beider Partner läßt sich leider a priori nicht treffen, weil über die Natur der Donatoren nichts genaueres bekannt ist.

(Bei einer quantitativen Behandlung müßte ferner berücksichtigt werden, daß die Wechselwirkung zweier auf Gitterplätzen eingebauter Störstellen mit größerem Abstand z.B. durch Zinkionen auf Zwischengitterplätzen gestört werden kann. Ferner liegen in erheblicher Konzentration $(Li_4^+)^+$ -Zentren auf Zwischengitterplätzen vor, die nach unserer Annahme keine Elektronentraps, welche zur Thermolumineszenz beitragen, bilden sollen. Der Einfluß dieser Störstellen kann aufgrund der bisher vorliegenden Informationen nicht abgeschätzt werden.)

Durch die Assoziation werden die beteiligten Donator- und Acceptor-niveaus zur Leitungs- bzw. Valenzband hin verschoben; ihr gegenseitiger Abstand vergrößert sich (unter Vernachlässigung der Überlappung-WW) um den Coulomb-Anteil $q^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$. [34, 35]. Damit werden auch die zugehörigen Haftstellen zu den jeweiligen Bändern hin verschoben (wenn auch weniger stark); die für die thermische Entleerung maßgebende Energie wird also kleiner. Die Elektronenhaftstellen werden dabei stärker beeinflusst: Da nämlich das Li Zentrum ein relativ tiefer Acceptor ist (das $(Li^+)^{\bar{0}}$ liegt mindestens 0.9 eV über dem Valenzband, das $(Li^+)^-$ sogar etwa 2.4 eV) ist es nämlich plausibel, anzunehmen, daß dessen Energieniveau weniger gestört wird als das des Donators. Dessen Lage

kann, wie für alle im ZnO bekannten Donatoren, höchstens zu einigen 100 meV unter dem Leitungsband angenommen werden. Insbesondere wird sich die Störung stark auf die mit den Donatorniveaus verknüpften flachen Elektronenhaftstellen auswirken, denn wegen der großen Ausdehnung der Wellenfunktion dieser getrappten Elektronen ist eine Störung dieser Niveaus auch dann noch zu erwarten, wenn die Störung der für die Rekombination verantwortlichen Niveaus des tiefen Li Zentrums schon sehr klein ist.

Diese Überlegungen lassen die Annahme vernünftig erscheinen, daß zu Beginn der Thermolumineszenzkurve zunächst Elektronen naher Paare die Aktivierungsenergie zum Übergang in einen angeregten Zustand des Zentrums und zur direkten Rekombination mit dem am Acceptor getrappten Loch erhalten. Schon am Maximum des ersten Peaks ist jedoch ein beträchtlicher Teil von Elektronen an der Emission beteiligt, die in das Leitungsband angeregt werden und von dort rekombinieren. Das zeigt sich im Auftreten einer TSL. Somit ist eine merkliche Beeinflussung der Polarisierung der Thermolumineszenz durch die Paarbildung nur für Temperaturen unterhalb des ersten Maximums zu erwarten, wo sie auch beobachtet wird. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, daß bei Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit um den Faktor 2 der Übergang zu der ungestörten Polarisierung bei kleineren Temperaturen erfolgt. (Fig. 26). Es wird dann nämlich die thermische Energie so schnell erhöht, daß Elektronen, die im vorher geschilderten, quasi-stationären Fall direkt über eine Potentialschwelle mit dem Acceptor rekombinieren würden, durch die rasche Temperaturerhöhung schon genügend thermische Energie zugeführt erhalten, so daß sie in das Leitungsband ausgeheizt werden und von dort unter Emission der ungestörten Strahlung rekombinieren.

Über Paarrekombination [34, 35, 36, 37, 38] und die Konzentration von D-A-Paaren als Funktion des Paarabstandes liegt eine große Zahl von Arbeiten vor [39, 40]. Ein charakteristischer Parameter dafür ist die Paarverteilungsfunktion $G(r)$. Aus ihr erhält man durch Multiplikation mit der Störstellenkonzentration N die Funktion $G'(r) = G(r) \cdot N$, welche die mittlere Konzentration von nächsten Nachbarn auf einer Kugel im Abstand r angibt.

Trägt man die Paarverteilung $G'(r)$ über dem Abstand der beiden

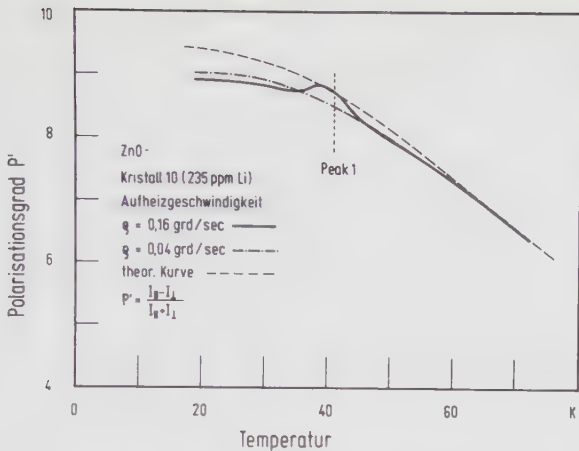


Fig.26: Änderung des Polarisationsverhältnisses im Temperaturbereich von Peak 1 bei schnellem Aufheizen. Die gestrichelt gezeichnete theor. Kurve entspricht der ausgezogenen Kurve aus Fig.25.

Partner auf, so erhält man in den meisten Fällen ein charakteristisches Minimum $r_{\min}$ zwischen den durch die Coulomb-WW bedingten Werten von $G'(r)$ für kleine Abstände und denjenigen für größere Abstände, die praktisch der statistischen Verteilung ohne WW entsprechen. (Fig.30) Deshalb werden die Paare mit kleinen Abständen auch als "echte" Paare, die für $r > r_{\min}$ als "distant pairs" oder lose gepaarte Donatoren und Acceptoren bezeichnet. Dabei wird jedoch meist eine gleich große Konzentration ($N_A: N_D$) von Donatoren und Acceptoren angenommen.

Bei dem vorgeschlagenen Modell sollen die Donatoren aber schon bei der Züchtung der Kristalle eingebaut worden sein. Bei der nachträglichen Li-Dotierung, welche bei der relativ niedrigen Temperatur von 950°C stattfand, soll sich ihre Konzentration nicht wesentlich geändert haben. Für unsere Kristalle liegt also die Annahme nahe, daß mit steigender Li Dotierung das N_A/N_D Verhältnis anwächst. Aufgrund der Arbeiten von Reiss [41,42] erhält man dann einen geringen Bruchteil von echten Paaren,

d.h. die Konzentration von D-A-Assoziaten müßte mit abnehmender Li Konzentration relativ zur gesamten Li Konzentration zunehmen. Bei der Anregung des Kristalles wird an einem bestimmten Bruchteil sämtlicher im Kristall vorhandener Acceptoren ein Defektelektron eingefangen. Für die Konzentration der distant pairs braucht für $N_A > N_D$ nicht mehr die Bedingung aufrechterhalten zu werden, daß kein anderer Acceptor zwischen einem Donator und dem mit einem Loch besetzten Acceptor liegt. Wegen der großen Zentrenabstände von einigen $100 \text{ \AA}$ würde auch in diesem Fall der besetzte Acceptor noch von dem Coulomb-Feld des Donators gestört, da der zweite (ebenfalls weit entfernte) unbesetzte Acceptor dieses Feld nicht vollständig abschirmt. Im Nahbereich der "engen Paare" wird dagegen wie üblich nur die WW zweier Partner betrachtet. Eine Rechnung mit den für ZnO maßgebenden Parametern zeigt, daß für $N_A > N_D$ die Konzentration der "distant pairs" fast linear mit $(N_A - N_D)$ wachsen sollte (siehe Anhang III). Damit müßte der vorher beschriebene Effekt der Abweichung des Polarisationsverhältnisses von dem theoretischen Wert für Kristalle schwächerer Dotierung, wo hauptsächlich enge Paare vorliegen, immer deutlicher werden. Genau dieser Effekt wird in Fig. 27 beobachtet. Bei diesen Kristallen überwiegt während des ersten Maximums noch der Anteil der durch die Paarbildung gestörten Rekombination. Erst in der zweiten Hälfte des ersten Peaks wird der ungestörte Polarisationsgrad erreicht.

8.1.2 Einfluß der Paarrekombination auf die spektrale Verteilung der Lumineszenz

Die Annahme von D-A-Rekombination legt natürlich sofort den Versuch nahe, durch Messung der Verschiebung der spektralen Verteilung oder durch ESR-Messungen diese Annahme zu erhärten. (Dabei ist zu bedenken, daß ein ESR-Signal echter Donator-Acceptor Paare evtl. nicht beobachtet werden kann, selbst wenn beide Partner paramagnetische Zentren wären. Durch den Einfang eines Elektrons und eines Defektelektrons kann das gesamte Zentrum nämlich diamagnetischen Charakter annehmen [45] . Eigentlich vermutet man, daß die Emission von eng benachbarten Paaren energiereicher und damit kurzweiliger ist als die der ungestörten Zentren, so daß im Laufe der Glowkurve eine allmäh-

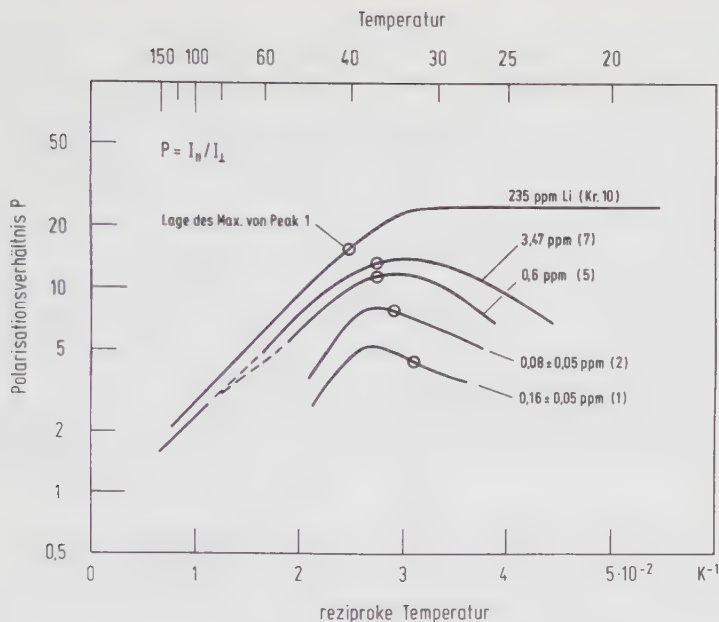


Fig.27: Polarisationsverhältnis als Funktion von $1/T$ für Kristalle verschiedener Dotierung. Außerdem ist die Lage des Maximums von Peak 1 eingetragen.

liche Verschiebung zu größeren Wellenlängen auftreten sollte. Fig.28 zeigt jedoch, daß bis auf die ersten Werte die spektrale Verteilung nahezu konstant bleibt, daß sie sich sogar mit steigender Temperatur eher etwas zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Genau das kann jedoch aufgrund des vorgeschlagenen Modelles erwartet werden:

Wie man aus Messungen des Abklingens bei Vorliegen von D-A-Rekombination weiß [34,35], erfolgt diese für Paare auf benachbarten Plätzen sehr schnell, d.h. im Bereich einiger μsec nach Abschalten der Anregung. Nach einer Zeitspanne von einigen Minuten, die hier stets zwischen der Abschaltung der Belichtung und der Beobachtung verstrich, sind diese Paare auf direkt benachbar-

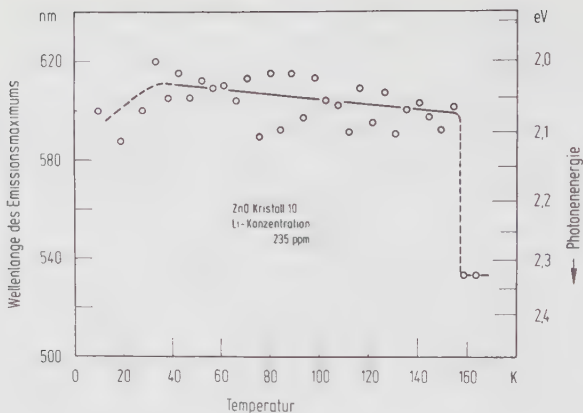
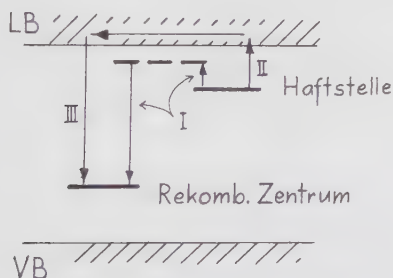


Fig.28: Spektrale Verteilung der Thermolumineszenz. Es ist jeweils die Lage des Maximums angegeben; die Messung erfolgte im Scanning-Betrieb. Die Schwankungen im Temperaturbereich um 80 K werden durch die starke Intensitätsänderung der Glowkurve in diesem Bereich bedingt. Es ist außerdem zu beachten, daß die Halbwertsbreite der spektralen Verteilung der gelben Emission viel größer, nämlich 0.5 eV ist.

ten Gitterplätzen also gar nicht mehr an der Rekombination beteiligt. Eine spektrale Verschiebung der Emission, welche bis zu einigen 100 meV betragen kann, ist aber gerade an den sehr eng benachbarten Paaren zu erwarten. Im vorliegenden Fall sollen, wie schon in 8.1.1 betont wurde, nur solche enge Paare betrachtet werden, deren Abstand kleiner als etwa $100 \text{ \AA}$, aber doch größer als einige Gitterkonstanten ist. Es kann unter den vorliegenden Bedingungen höchstens Verschiebungen in der Größenordnung von 10 meV gerechnet werden; die Lage der ersten Punkte in Fig.23 ist vermutlich darauf zurückzuführen. Wenn aber, wie oben angenommen, mit zunehmender Temperatur das Ausheizen der Elektronen mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße in das Leitungsband

erfolgt, ist für die Rekombination eher eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen zu erwarten, da dann auch die Rekombination aus dem Leitungsband und nicht aus einem angeregten Zustand des Elektronentraps direkt in den Aktivator erfolgt.

Dies steht im Einklang mit den Messungen. Dieselben Effekte [44] werden von Riehl, al. für ZnS berichtet, doch ist dort die Verschiebung der Emission zu höheren Energien wesentlich ausgeprägter und wird als Rekombination aus verschiedenen hoch angeregten Zuständen der Haftstelle erklärt. Im Hinblick auf die TSL sollen hier nur die beiden konkurrierenden Prozesse der thermisch aktivierten direkten Rekombination des am Donator getrappten Elektrons mit dem am Acceptor getrappten Defektelektron und des Ausheizens des Elektrons in das Leitungsband, von wo aus die Rekombination stattfindet, berücksichtigt werden.



gezeichnet sind Elektronenübergänge

In obiger Skizze sind diese Prozesse schematisch dargestellt. Mit steigender Temperatur soll der direkte Übergang I (über den gestrichelt gezeichneten angeregten Zustand) nunmehr von dem Ausheizen der Elektronen in das Leitungsband verdrängt werden (II).

Bezüglich der ESR-Messungen ist zu betonen, daß ein ESR-Signal mit für eine quantitative Messung ausreichender Amplitude erst bei Kristallen mit einer Dotierung von > 3 ppm auftrat. Bei diesen Li-Konzentrationen von $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ist dann aber der Anteil der gepaarten Donatoren und Acceptoren bereits nur ein Bruchteil der gesamten Li Konzentration. Das bedeutet, daß die Auswirkung

der Paarbildung auf das ESR-Signal hier schon aus Gründen der Apparaturempfindlichkeit nicht beobachtbar war. Außerdem konnten die Temperaturen von 30 K, bei denen bei den optischen Messungen ein Einfluß der Paarbildung festgestellt wurde, in der ESR-Apparatur leider nicht erreicht werden. Es ist zu hoffen, daß durch Messung des ESR-Signals des Li-Zentrums bei sehr tiefen Temperaturen ein Beitrag von Paarbildung festgestellt werden kann. Im vorliegenden Fall läßt er sich jedoch nur aufgrund von indirekten Methoden diskutieren.

8.1.3 Einfluß der Paarrekombination auf das Abklingen der Gleichgewichts-Lumineszenz

Eine andere dieser Methoden ist auch das Abklinggesetz der gelben Emission. In Fig.18 ist dieses Abklingen als Summe von I_{II} und I_I über eine Zeit von etwa 1 Stunde aufgetragen. Man erhält offenbar ein Potenzgesetz mit einem Exponenten zwischen - 1,2 und - 1,33. In [45] ist gezeigt, daß solche Zeitgesetze für die hier vorkommenden Zeiten von $5 \text{ sec} < t < 4000 \text{ sec}$ durchaus durch Annahme von D-A-Rekombination geliefert werden können, insbesondere für den hier zutreffenden Spezialfall von $N_D < N_A$.

Während des Abklingens bei tiefer Temperatur sollte die thermische Anregung von Elektronen in das Leitungsband (Prozeß II und III in obiger Skizze) noch nicht möglich sein. Hier würde man also erwarten, daß sich die spektrale Lage der Emission mit wachsender Abklingzeit zu längeren Wellen verschiebt. Messungen mit Breitbandinterferenzfiltern lassen eine geringe Verschiebung in dieser Richtung erkennen; eine Messung mit dem Monochromator war bei langen Abklingzeiten leider aus Intensitätsgründen nicht möglich.

Abschließend sei darauf verwiesen, daß durch die Annahme der Änderung der Emissionswellenlänge (selbst wenn ΔE nur einige meV beträgt) durch Beteiligung von D-A Paaren verschiedenen Abstandes zwanglos erklärt werden kann, warum für die gelbe Emission selbst bei He-Temperatur keine Phononenstruktur gefunden wird, wie sie für die grüne Bande für $t < 90 \text{ K}$ beobachtet und auch in der vorliegenden Apparatur gemessen wurde. Der energetische Abstand zwischen den Modulationspeaks der grünen Bande, welche von longitudinalen Phononen gemacht werden, beträgt $\approx 72 \text{ meV}$.

Wenn also eine Verschiebung des Grundzustandes des Li-Zentrums infolge von Paarbildung nur ≈ 30 meV betragen würde, ist ein Verschmieren dieser Struktur zu erwarten. Diese Energie erhält man aber aus dem Coulomb-Term der Paar-WW bereits für einen Abstand der beiden beteiligten Zentren von $600 \text{ \AA}$, so daß sie auch unter Weglassen von Paaren auf nächsten Nachbarplätzen ($r = 5-10 \text{ \AA}$) noch als Störung berücksichtigt werden muß.

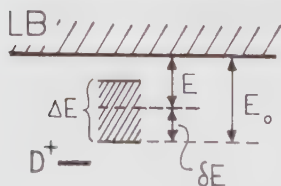
Für die grüne Lumineszenz war außerdem von Solbrig [46] auf der kurzwelligen Seite der grünen Bande ein scharfes Maximum gefunden worden. Dingle [11] konnte diesen Peak bei einer Energie von 2.859 eV als O-Phononenpeak der grünen Emission identifizieren. Analog dazu wäre für die gelbe Lumineszenzbande ein O-Phononenpeak zu erwarten, der auf der kurzwelligen Seite der grünen Bande liegen müßte. Ein solcher Peak wurde bei He-Temperatur an Li-dotierten Kristallen nicht beobachtet [47]. Auch das kann man dadurch erklären, daß er durch die geringen Energieänderungen infolge von Paarrekombination verbreitert wird und dann nicht mehr beobachtet wird. Ein ähnliches Verschwinden der Phononenstruktur wird von Shionoya für die grüne Emission des ZnS angegeben [20].

Eine Möglichkeit, experimentell die Beimischung von Paarrekombination zu beobachten, soll hier noch angegeben werden. Nachdem es gelungen ist, eine bound-exciton-Linie des ZnO der Li-Dotierung zuzuordnen [18], ist zu erwarten, daß von dieser Linie Satelliten gebildet werden, welche von D-A-Paaren auf verschiedenen diskreten Gitterplätzen gemacht werden. Bei Dotierung mit dem Isotop Li^6 sollten diese aufspalten und man könnte so die Rolle der Paarbildung direkt nachweisen. Diese Untersuchung konnte von Henry, al. [48] für das Li-Zentrum im CdS durchgeführt werden.

8.1.4 Erklärung des Haftstellenspektrums aus der Paarverteilung

Im Zusammenhang mit der Annahme von Paarrekombination ist es noch interessant, die Frage des Ursprungs der Elektronenhaftstellen zu untersuchen. Aus Fig.4 sieht man, daß beim Li Einbau offenbar in jedem Falle die Haftstellen, welche für Peak 1 verantwortlich sind, geschaffen werden. Dagegen treten die Elektronentraps, welche Peak 2 verursachen, stets erst bei höherer Dotierung auf. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, das Auftreten eines zweiten Haftstellenniveaus anzunehmen. Über dessen Natur kann jedoch keine direkte Aussage gemacht werden. Andererseits wurde bereits in Abschn.8.1.1 erwähnt, daß die flachen Haftstellenterme ($E < 200$ meV) wegen der großen Ausdehnung ihrer Wellenfunktion sicher bereits durch kleine Coulomb-WW gestört werden können. Es wurde ferner diskutiert, daß bei Auftreten von Paarrekombination sämtliche möglichen Donator-Acceptor-Kombinationen in 2 Gruppen aufgeteilt werden können. In enge oder "echte" Paare und in "distant pairs" oder lose gepaarte Assoziate. Bei den ersteren dominiert die Coulomb-WW, bei den zweiten ist sie nur noch schwach vorhanden.

Wenn man nun ein Elektronentrappniveau an einem Donator annimmt, so müßte dessen Lage für alle Donatoren, die an den losen Paaren beteiligt sind, nahezu dem ungestörten Wert entsprechen. Bei den Donatoren, welche den engen Paaren zuzuordnen sind, müßte das Trappniveau dagegen stark zum Leitungsband hin verschoben sein. Der energetische Abstand E einer Haftstelle vom Leitungsband ergibt sich somit aus der Lage E_0 der Haftstelle eines isolierten Donators und einer Verschiebung δE infolge der Paarbildung. Diese



Verschiebung wird, auch für die "distant pairs", proportional der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Donatoren und Acceptoren angenommen:

$$E = E_0 - \delta E;$$

$$E = E_0 - c \cdot q^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r \quad (8.1)$$

A⁻ —

VB

Wenn die Lage der Haftstellen infolge der Paarbildung maximal über ein Energieintervall von ΔE verschoben werden kann, kann man nun jedem diskreten Energiewert aus diesem Intervall einen bestimmten D-A-Abstand r zuordnen. Ebenso läßt sich für eine solche diskrete Haftstelle nach den in Anhang I gezeigten Formeln eine Thermolumineszenzkurve $I(T, E)$ berechnen. Wenn man jedoch den gesamten Beitrag aller Haftstellen im Energiebereich ΔE erhalten will, hat man die Einzelbeiträge noch mit der vorhandenen Konzentration $G'(E)$ von Haftstellen einer bestimmten Tiefe auf der Energieskala zu gewichten. Diese Funktion kann man aus (8.1) berechnen, wenn man die Konzentration von D-A-Paaren $G'(r)$ über dem Abstand r der beiden Partner kennt. Es ergibt sich dann für die Thermolumineszenzintensität I bei der Temperatur T :

$$I(T) = \int_{E_0 - \Delta E}^{E_0} I(T, E) G'(E) dE \quad (8.2)$$

Auf diese Weise kann eine Thermolumineszenzkurve berechnet werden, wenn die Funktion $G'(E)$ oder $G'(r)$ bekannt ist. Die Zustandsdichte $G'(E)$ der Haftstellen in der Energieskala entspricht der Konzentrationsverteilung $G'(r)$ der D-A-Paare als Funktion des Abstandes. Darum erhält man auch hier zwei Termgruppen von Haftstellen, welche durch ein Minimum der Konzentration getrennt sind. Die Meßergebnisse der Thermolumineszenz sind dann darauf zurückzuführen, daß für kleine Li-Konzentrationen der Anteil der engen Paare überwiegt, während für größere Konzentrationen ein zunehmender Bruchteil von losen Paaren auftritt. Für diese erhält man nahezu die ungestörte Haftstellenenergie, sie entsprechen also den tieferen Haftstellen. Diesen Haftstellen ist Peak 2 zugeordnet.

Nun ist die Verteilungsfunktion $G'(r)$ zu berechnen. Aus der Arbeit von Reiss, al. [40] weiß man, daß bei Berechnung der Paarverteilung für $N_D \neq N_A$ bei fester Donatorkonzentration und variabler Acceptor-Konzentration für $N_A > N_D$ der Anteil der ungepaarten "Assoziante" mit steigender Dotierung zunimmt. Dieses Verhältnis ist in Fig. 29 berechnet worden für verschiedene N_D/N_A Verhältnisse. (s. Anhang III) Nun soll außerdem die Verteilungsfunktion $G'(r)$ für den Fall $N_D \neq N_A$ berechnet werden. Für die Behandlung des "Nahbereiches" der echten Paare wurde dazu auf eine detaillierte Untersuchung der Paarbildung von Reiss zurückgegriffen [41, 42]. Dort wurde ein "Nächster Nachbar" Raum (NNR)

eingeführt, worunter eine Anordnung zu verstehen ist, bei der sämtliche Paare so aufeinander projiziert werden, daß die Donatoren jeweils mit dem Ursprung dieses fiktiven NNR zusammenfallen. Die Dichte der zugehörigen Acceptoren um diesen Nullpunkt gibt dann die mittlere Verteilung der Acceptoren bezüglich eines Donators im Kristall an. Ihre Dichte liefert also die Paarkonzentration als Funktion des Abstandes. In diesem NNR werden Platzwechselfvorgänge eines Acceptors, welcher bei der Diffusion von einem festen Donator zu einem anderen wandert, durch das Auftreten von Senken und Quellen dargestellt. Ist nun die Konzentration der Acceptoren größer als die der Donatoren, so tritt bei Entfernung eines bestimmten Acceptors von einem festen Donator nach einem von der Acceptorkonzentration abhängigen Abstand r_m der Fall ein, daß ein anderer Acceptor näher an dem betrachteten Donator ist. Der ursprünglich betrachtete Acceptor soll aber noch nicht in den Einflußbereich eines anderen Donators gekommen sein.

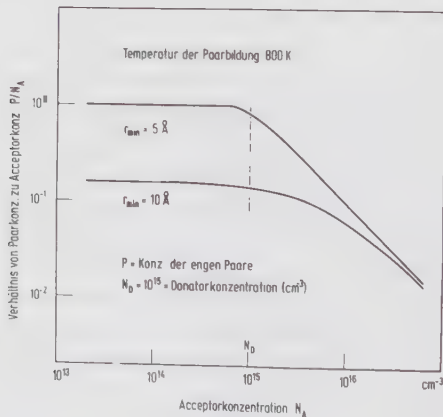


Fig.29: Verhältnis der Konzentration der engen Paare zur Acceptorkonzentration bei konstanter Donatorkonzentration nach Reiss [40] .
(Siehe auch Fig.30 zur Def. der "engen Paare")

Bei gleicher Acceptor- und Donatorkonzentration sind dagegen für einen diffundierenden Acceptor stets nur Platzwechselvorgänge aus dem Bereich eines Donators in den des nächsten interessant. Im statistischen Mittel ist das natürlich für $N_A \neq N_D$ ebenso der Fall, da für jedes aus dem Radius r_m ausdiffundierende Acceptor-Ion an einem anderen Donator eines im Mittel in diesen Radius r_m eintritt und einen dort vorhandenen Acceptor in der Rolle des nächsten Nachbarn ablöst. Man hat jetzt jedoch den mittleren Abstand zweier Donatoren durch den kleineren effektiven Abstand r_m zu ersetzen.

Anschaulich bedeutet das, daß man für den Fall $N_A > N_D$ in der alten Bjerrum-Fuoss Theorie den Bereich um den jeweiligen Donator einengen (sozusagen "herausschneiden") muß und dort mit der durch Coulomb-WW-verursachten Paarvorstellung arbeiten darf, während man für den Rest des Kristalles eine statistische Verteilung der Donatoren annehmen muß. Es sei hier erwähnt, daß die Behandlung der Paarrekombination für den Fall $N_D \neq N_A$ nur im Festkörper möglich ist (außer bei Vorliegen von Ionenleitung), da die Ladungskompensation des überschüssigen Partners durch Änderung der Konzentration der freien Ladungsträger möglich ist. Außerdem braucht bei $N_A > N_D$ die Forderung, daß kein anderer unbesetzter Acceptor zwischen dem mit einem Defektelektron besetzten Acceptor und dem zugehörigen Donator (mit einem getrappten Elektron) liegt, nicht erfüllt zu sein, wenn man die losen Paare behandelt. Infolge der großen D-A-Abstände ist dann nämlich, wie schon erwähnt, eine vollständige Abschirmung eines Donators durch einen solchen zusätzlichen Acceptor nicht möglich, so daß die Haftstelle des weiter entfernten Partners weiterhin von dem Donator-Zentrum gestört wird. In dem Reiss'schen NNR hat man die Paarverteilung der echten Paare genau so wie für den Fall $N_D = N_A$, aber mit einem effektiven N_D' ($N_D' = N_A$) zu berechnen und dann die Verteilung statistisch ungepaarter Acceptoren zu addieren, wobei diese mit der Konzentration N_D berechnet und geeignet bewichtet werden muß. Nach dieser Vorstellung wurden die Verteilungskurven der Paarkonzentration als Funktion des Paarabstandes berechnet und in Fig.30 aufgetragen (siehe auch Anhang III). Man sieht, daß ebenso wie bei der Berechnung mit dem MWG [40] der Anteil der "ungepaarten" Donatoren und Acceptoren mit steigender Acceptorkonzentration zunimmt.

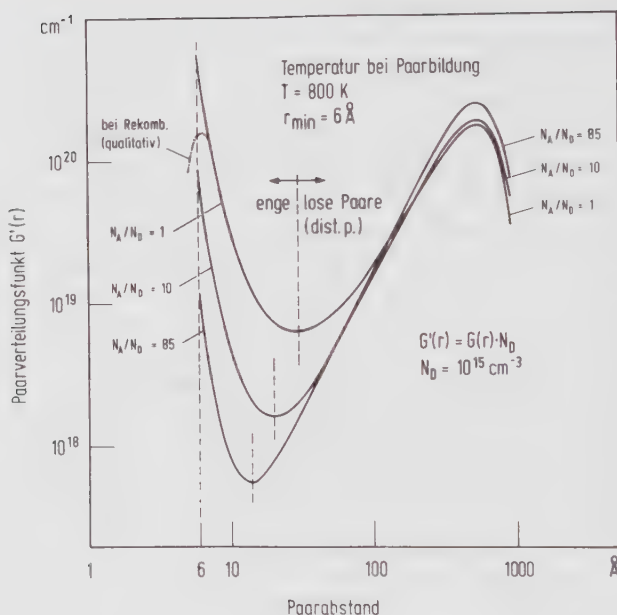


Fig.30: Paarverteilungsfunktion $G'(r)$ als Funktion des Donator-Acceptor-Abstandes r für verschiedene Aczeptorkonzentrationen (zur Berechnung siehe Anhang III). Das gestrichelte Kurvenstück gibt den ungefähren Verlauf an, wenn eine Rekombination enger Paare berücksichtigt wird. Als Abstand der engsten Annäherung wurden $6 \text{ \AA}$ gewählt.

Mit diesen Kurven für die Paarkonzentration $G'(r)$ wurden nun nach dem eingangs beschriebenen Schema nach Gl.(8.2) zwei Thermolumineszenzkurven berechnet (Fig.31). Es wurde eine Lage des ungestörten Elektronentraps für $N_D = N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ berechnet, Kurve 2 für $N_A = 10^2 \cdot N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Der Berechnung der Thermolumineszenzintensität $I(T, E)$ in (8.2) wurde eine einfache monomolekulare Kinetik nach (Anhang I,1) zugrundegelegt. Es wurde ein Frequenzfaktor $s = 10^7 \text{ sec}^{-1}$ und eine Aufheizgeschwindigkeit von 0.1 grad/sec angenommen.

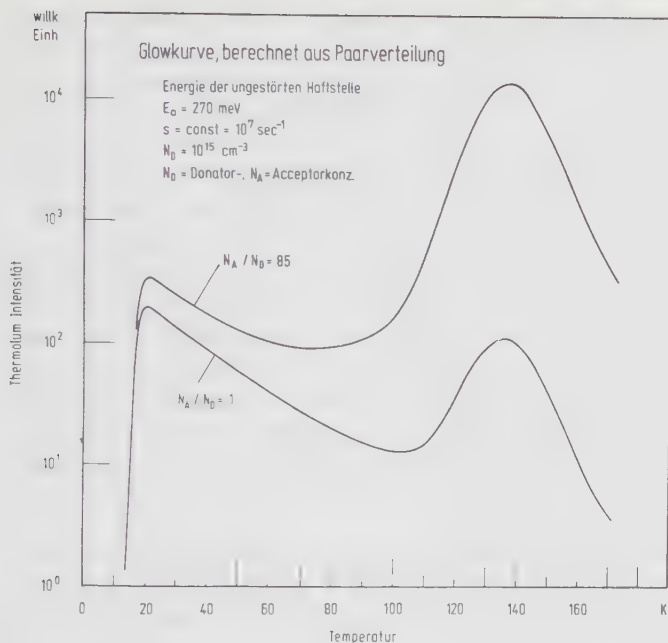


Fig.31: Thermolumineszenzkurven, welche unter Zu Grundelegung der Paarverteilungsfunktion von Fig.30 berechnet wurden für verschiedene N_A/N_D -Verhältnisse. Da nur das Intensitätsverhältnis der jeweils auftretenden Maxima interessiert, wurde das Verhältnis der Absolutintensität der beiden Kurven willkürlich festgelegt.

Es ist das Auftreten von 2 Peaks zu sehen, deren Form erstaunlich gut der gemessenen Glowkurve entspricht. Sehr deutlich ist die starke Zunahme des Hochtemperatur-Maximums für den Fall, daß $N_A > N_D$ gilt. Dem würde das Auftreten des 2. Maximums bei stark dotierten Kristallen entsprechen. Es kann also schon mit diesem einfachen Modell eine Änderung des Verhältnisses von Peak 1 und 2 erklärt werden.; eine Zunahme des N_A/N_D -Verhältnisses entspricht nämlich zunehmender Li-Dotierung. Für diesen Fall wurde aber eine ähnliche Änderung des Verhältnisses von Peak 1 und 2 gemessen (Fig.4).

Der Absolutwert dieses Verhältnisses ist evtl. noch mit Faktoren zu multiplizieren, da die Ausbeute der gelben Lumineszenz bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein kann und da evtl. der Füllungsgrad der Haftstellen eine Funktion ihrer energetischen Lage sein kann. Auffällig ist besonders der flache Verlauf der Hochtemperaturseite des ersten Maximums in Fig.31. In diesem Temperaturbereich wurde auch eine Abweichung der gemessenen Glowkurven von den in Anhang I nach dem klassischen Modell einer diskreten Haftstelle berechneten festgestellt. Der Abfall der gemessenen Kurven war dabei ebenfalls stets zu flach. Die Tieftemperaturflanke von Peak 1 wird dagegen bei den Kurven in Fig.30 sicher zu steil dargestellt. Dort müßte berücksichtigt werden, daß die sehr nahe benachbarten Paare während der Thermalisierungszeit teilweise schon rekombiniert sind. Man müßte also die Paarverteilung für kleine Abstände so modifizieren, wie es in Fig.29 gestrichelt eingezeichnet ist.

Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Annahme liegt darin, daß eine Anpassung von berechneten Thermolumineszenzkurven mit nur einer Haftstelle an die Meßkurven zwar möglich ist (s. Anhang I), aber nur unter Zugrundelegung von sehr kleinen Werten für den Frequenzfaktor s ($s \approx 10^2 \text{ sec}^{-1}$) während die berechnete Kurve in Fig.30 mit dem sehr viel wahrscheinlicheren Frequenzfaktor 10^7 gerechnet wurde und Maxima derselben Breite liefert.

Es zeigt sich hier wieder die Unzulänglichkeit rein reaktionskinetischer Modelle bei der Festlegung eines physikalischen Modelles für eine Haftstelle, solange man nicht, wie es bei dem Rekombinationszentrum der gelben Emission der Fall ist, zusätzliche Informationen aus ESR-Messungen oder anderen physikalischen Effekten zur Verfügung hat.

8.2 Leitungsmechanismus der Photoleitung

Bisher wurde angenommen, daß die Donatoren, welche von den auf Zwischengitterplätzen eingebauten Li_1 Zentren geschaffen werden, nicht als Elektronenhaftstellen für die Thermolumineszenz wirken können. Es soll dadurch nicht ausgeschlossen werden, daß an diesen Donatoren Elektronenhaftstellen existieren; ihre energetische Lage soll nur so sein, daß sie im Temperaturbereich $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ thermisch nicht entleert werden können. In Abschn.

4.2. wurde gezeigt, daß besonders bei den stark Li-dotierten Kristallen eine hohe Photoleitung auftritt. Es wird nun angenommen, daß diese Photoleitung durch Elektronen gemacht wird, welche an den $(Li_i^+)^+$ Donatoren getrappt sind.

Die zusätzliche Photoleitung kann bei He-Temperatur sogar höher werden als die Dunkelleitfähigkeit der Kristalle bei Zimmertemperatur. Sie zeigt nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit im Bereich von $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Aus der Auftragung der Leitfähigkeitsänderung gegen $1/T$ erhält man eine Aktivierungsenergie der Größenordnung 1 meV . Eine solche in einem weiten Temperaturbereich nahezu konstante Leitfähigkeit kann erklärt werden durch das Auftreten von Störbandleitung [49,50]. Diese tritt ein, wenn infolge hoher Konzentration eine Überlappung der Wellenfunktionen der Störstellen vorliegt. Eine prinzipielle Schwierigkeit bei Annahme eines solchen Störbandes liegt jedoch darin, daß eigentlich eine periodische Anordnung der Störstellen gefordert wird in der Art eines "Untergritters", während die Störstellen in Wahrheit statistische im Kristall verteilt sind. Deshalb wird der Begriff der Störbandleitung häufig durch den der "hopping conductivity" ersetzt [49, 51,52]. Bei diesem Mechanismus ist nur eine Überlappung der statistisch verteilten Störstellen gefordert. Wenn diese von ionisierten Donatoren gebildet werden, soll für ein Elektron, das an einen dieser Donatoren eingefangen ist, durch eine kleine thermische Anregung ein Platzwechsel zu einem benachbarten Donator möglich sein. Das äußert sich in einer, wenn auch schwachen, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die Größenordnung der Aktivierungsenergie, die man daraus erhält, liegt für Ge und Si auch bei 1 meV . Sie ist in Übereinstimmung mit den hier gemessenen Werten.

Außerdem ist durch die TSL-Messungen bekannt, daß die Elektronen, welche bei den Thermolumineszenz-Maxima 1 und 2 ausgeheizt werden, zum größten Teil in das Leitungsband gebracht werden und von dort mit den Li-Zentren rekombinieren: Wenn die Photoleitung nun auch durch Erhöhung der Elektronenkonzentration im Leitungsband verursacht würde, ist nicht einzusehen, warum eine Rekombination dieser Elektronen an den angeregten Li-Zentren verboten sein soll.

Dieses Verbot muß aber gefordert werden, da sonst während der langen Thermalisierungszeit der Bestand an angeregten Li-Zentren verschwunden sein müßte. Außerdem müßte das Abklinggesetz der Photoleitung mit dem des Nachleuchtens übereinstimmen. Es wurde aber gemessen, daß während des Abklingens die Photo-leitfähigkeit nahezu konstant bleibt, die Lumineszenz jedoch mit $\sim t^{-1}$ abklingt. Daß die Photoleitung unabhängig von den Elektronen, welche für die Rekombination maßgebend sind, abläuft, erkennt man außerdem aus Fig.14. Hier wurde der Kristall bei tiefer Temperatur belichtet und beim anschließenden Aufheizen wurde sowohl ein kleiner Anstieg der Photoleitung als auch ihm überlagert der Beitrag der TSL bei Peak 1 und 2 gemessen. Darauf wurde der Kristall wieder abgekühlt und ohne neue Belichtung nochmals aufgewärmt: Der Anstieg der Photoleitung ist nahezu gleich geblieben, nur der Anteil der TSL ist verschwunden und ebenso trat keine Thermo-lumineszenz mehr auf, es sind also offenbar alle für die Thermo-lumineszenz zur Verfügung stehenden Haftstellen bei der ersten Messung über das Leitungsband entleert worden. Die zusätzliche Photoleitung klingt dagegen unabhängig von den mit der Thermo-lumineszenz verbundenen Vorgängen nur sehr langsam ab; nachdem der Kristall über einen Zeitraum von 2 Tagen bei Raumtemperatur im Dunkeln belassen worden war, wurde nach Abkühlen und Aufheizen Kurve 3 gemessen: Die Photoleitung ist jetzt offenbar verschwunden. Ebenso ist auffällig, daß die Größe der Photoleitung für Anregungszeiten von $1 \text{ sec} < t_{\text{exc}} < 60 \text{ sec}$ offenbar noch von der Anregungszeit abhängt, während die Intensitäten der Thermolumineszenz und TSL für $t_{\text{exc}} > 0.1 \text{ sec}$ bereits gesättigt sind, was ebenfalls auf zwei verschiedene Prozesse schließen läßt.

Es wird also vorgeschlagen, daß diese Photoleitung durch Elektronen zustandekommt, die nach Belichtung an einem Teil der vorher völlig kompensierten $(\text{Li}_1^+)^+$ Donatoren eingefangen werden und direkt zwischen den Zentren ausgetauscht werden können, ohne daß sie einen Zugang zum Leitungsband haben. Übergänge in die Elektronen-haftstellen oder die angeregten $(\text{Li}_s^+)^- \otimes$ Zentren sind nicht erlaubt. Daß eine "hopping conductivity" bei Störstellenkonzentrationen von mehr als 10^{16} cm^{-3} durchaus auftreten kann, dafür liegen in vielen anderen Halbleitern Beweise vor [49-52]. Eine Unterstützung dieser Theorie könnte man aus Messung des Halleffektes an belichteten Kristallen bei tiefer Temperatur erhalten: Die Hallkonstante

müßte in diesem Bereich ebenfalls nahezu temperaturunabhängig werden.

Man könnte erwarten, daß ein Zentrum, welches von dem diamagnetischen $(\text{Li}_1^+)^+$ und einem getrappten Elektron gebildet wird, einen paramagnetischen Komplex darstellt und das ESR-Signal des getrappten Elektrons gemessen werden kann. Dieses Signal wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Deshalb sind auch keine quantitativen Angaben über die Konzentration dieser Störstellen möglich. Durch Auffinden dieses ESR-Signals an belichteten, Li-dotierten Kristallen bei tiefer Temperatur kann man vielleicht einen experimentellen Nachweis für die auf Zwischengitterplätzen eingebauten Li-Zentren erhalten.

8.3 Einfluß der Cu-Dotierung auf die Thermolumineszenz

Schließlich soll noch auf den bei vielen Kristallen auftretenden 3. Thermolumineszenz Peak bei 150 K, sowie auf das Verhalten einiger Cu-dotierter Kristalle, welche im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, hingewiesen werden. Das 3. Maximum trat stets nur bei solchen Kristallen auf, welche auch das zweite Maximum bei 120 K zeigten. Bei integraler Messung der Thermolumineszenz ist es nur auf dem breiten zweiten Peak als zusätzliches Maximum angedeutet. Bei spektral zerlegter Messung tritt es dagegen deutlich als Einzelpeak mit grüner Emission auf. Diese Emission ist nicht polarisiert. Es ist weiterhin auffallend, daß die gelbe Emission ebenso wie der TSL Anteil von Peak 2 beim Durchlaufen von Peak 3 völlig verschwinden. (Siehe Fig.7). Da nach [11] ein Auftreten von grüner Emission mit der Beteiligung von Cu-Zentren verknüpft ist, wurde versucht, die Thermolumineszenz an Kristallen zu messen, welche bei der Züchtung mit Cu in Konzentrationen von etwa 10^{17} cm^{-3} dotiert worden waren [18]. Diese Kristalle wurden nachträglich Li-dotiert, wobei man Li Konzentrationen von etwa 100 ppm erhielt.

Erstaunlicherweise fehlte bei diesen Kristallen der 30 K Peak völlig, während ein intensives grünes Maximum bei 80 K auftauchte. Die Thermolumineszenzkurve für Temperaturen über 90 K war dagegen völlig mit der von stark Li dotierten Kristallen identisch. Das grüne 150 K-Maximum trat jeweils deutlich auf. Nach Dingle soll die grüne Emission des ZnO dadurch zustandekommen, daß ein Defekt-

elektron vom neutral eingebauten Cu^{++} an ein umgebendes O^{--} -Ion angeregt wird und bei dem folgenden Übergang an das Zentral-Ion die grüne Emission liefert. Die für diesen Übergang maßgebliche Zeitkonstante beträgt etwa 440 ns [11], d.h. die Lebensdauer des angeregten Zustandes bei He-Temperatur ist relativ kurz.

Das Defektelektron, welches im angeregten Zustand des Zentrums an einem der O^{--} -Ionen um das Cu^{++} Zentral-Ion eingefangen ist, befindet sich also nicht in einer Haftstelle im üblichen Sinne eines metastabilen Zustandes neben einem stabilen Cu^{+} -Ion; es liegt vielmehr eine excitonenähnliche Konfiguration des Zentrums vor.

Aus einer ausführlichen Untersuchung des Cu-Einbaues [25] im ZnO weiß man ferner, daß der Einbau des Kupfers als $(\text{Cu}^{+})^{-}$ kein stabiles Zentrum ergibt. Wenn solche Zentren vorliegen würden, könnte man das Auftreten von grüner Emission durch Einfang eines Defektelektrons an einem O^{-} -Nachbar des Zentrums und darauffolgende Rekombination mit dem $(\text{Cu}^{+})^{-}$ erklären, wobei ein (Cu^{++}) -Zentrum entstehen würde. Die stabile Konfiguration des Kupfer-Zentrums ist jedoch die des (Cu^{++}) . Deshalb ist für die grüne Emission nur der von Dingle beschriebene innere Übergang an diesem Zentrum maßgebend.

Nun kann man sich eine Anregung dieser grünen Emission durch Entleerung von Haftstellen nur so vorstellen, daß gleichzeitig ein Defektelektron an einem O^{--} -Ion eines Cu-Zentrums und ein Elektron am Zentral-Ion Cu^{++} dieses Zentrums eingefangen wird, worauf sich der oben beschriebene Rekombinationsprozeß abspielt. Die grüne Emission kann also in der Thermolumineszenz nur eintreten, wenn gleichzeitig Elektronen- und Defektelektronentraps entleert werden. Genau das ist aber der Fall, wenn man annimmt, daß bei $T = 150 \text{ K}$ die thermisch zugeführte Energie bereits ausreicht, um Defektelektronen aus den angeregten Li-Zentren in das Valenzband zu entleeren.

Da das 2. gelbe Thermolumineszenzmaximum sehr breit ist (Beginn bei 60 K und Maximum bei 120 K), sind bei der Temperatur von 150 K die Elektronentraps, welche diese Emission verursachen, sicher noch nicht vollständig entleert. Das zeigt sich auch an dem Vorhandensein von TSL bei Beginn von Peak 3. Es ist bei dieser Temperatur also ein gleichzeitiges Elektronen- und Löcher-

angebot vorhanden. Damit ist das Auftreten eines grünen Thermolumineszenz-Maximums möglich.

Dieses grüne Maximum ist wesentlich schärfer ausgeprägt als das breite 2. Thermolumineszenz-Maximum. Das Ausheizen der Defektelektronen darf deshalb als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der grünen Thermolumineszenz angesehen werden. Peak 3 stellt somit einen Indikator für die Abnahme der Konzentration der angeregten Li-Zentren dar. Wenn keine thermische Entleerung der Li-Zentren vorliegen würde, müßte sich deren Konzentration wegen der großen Breite des 2. Maximums im Temperaturbereich von 140-160 K höchstens um einen Faktor 4 ändern, während sie unter Annahme dieser Entleerung völlig verschwinden sollte. Die Besetzungsabnahme der angeregten Li-Zentren entspricht genau der Erschöpfung der Haftstellen, welche allgemein die Hochtemperaturflanke einer Thermolumineszenzkurve bestimmt.

Wie in Anhang I beschrieben wird, wurden die gemessenen Thermolumineszenzkurven durch eine Superposition von theoretisch berechneten Kurven angepaßt. Die oben beschriebene Kopplung von Peak 2 und 3 hat man in diesem Modell so zu verwirklichen, daß die Hochtemperaturseite des (isolierten) 2. Maximums mit einem geeigneten Faktor normiert wird. Dieser Faktor muß aus der Abnahme der Konzentration von getrappten Defektelektronen erhalten werden, durch welche die Form von Peak 3 gemacht wird. Diese Kopplung in dem Rechenprogramm wahlweise durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Fig. 32 gezeigt. Die Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit der Meßkurve ist frappierend, wenn man sie mit der strichpunktiierten Kurve vergleicht, die ohne eine solche Kopplung erhalten wurde. Eine solche Verbesserung der Anpassung ließ sich bei allen Kristallen erreichen, welche den 3. Peak aufweisen und spricht stark für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Modelles.

Aus der beschriebenen Anpassung erhält man für die energetische Lage der Haftstellen von Peak 3 einen Wert von etwa 0.6 eV. In Abschn. 7.2 war die Lage des $(Li^+)^\oplus$ -Zentrums (mit einem getrappten Defektelektron) bei He-Temperatur zu 0.8 eV über dem Valenzband abgeschätzt worden. Bei 150 K sollte dieser Abstand infolge des um etwa 0.15 eV kleineren Bandabstandes ebenfalls geringer sein. Da Peak 3 nur als isolierter Einzelpeak gemessen werden kann, muß bei der Bestimmung der thermischen Traptiefe mit einem

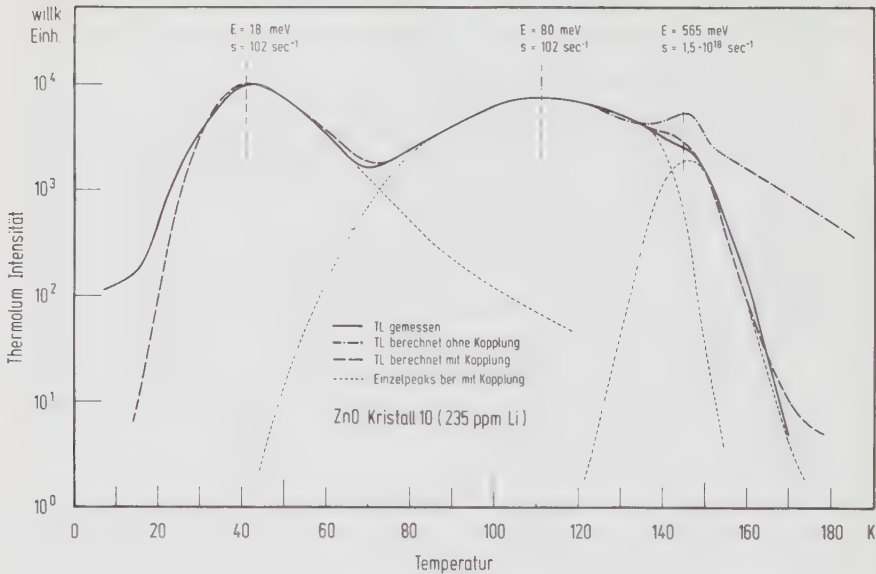


Fig.32: Vergleich der gemessenen Glowkurve eines stark Li-dotierten Kristalles mit der angepaßten, berechneten Kurve (strichliert). Die strichpunkt-tiert eingezeichnete Kurve gibt die Anpassung an, wenn keine Kopplung zwischen Peak 2 und 3 der Rechnung zugrundegelegt worden war.

Fehler gerechnet werden, der von der Größe der restlichen Abweichungen (~ 0.2 eV) ist. Die Annahme der angeregten Li-Zentren als Löchertraps für das 3. Thermolumineszenz-Maximum erscheint also gerechtfertigt. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß durch die Entleerung dieser Haftstellen eine Abnahme der Intensität von Peak 2 bei $T > 150$ K auch ohne Vorhandensein der Cu-Zentren auftreten müßte. Die grüne Lumineszenz des 3. Peaks tritt nur deshalb stets auf, da sich bei den gebräuchlichen Herstellungsverfahren für ZnO Kristalle offenbar Cu-Verunreinigungen nie ganz vermeiden lassen (aus demselben Grund ist auch stets eine grüne Gleichgewichts-Lumineszenz zu beobachten).

Für das Thermolumineszenz-Maximum bei 80 K, welches an den Cu + Li-dotierten Kristallen auftrat und unpolarisierte, grüne Emission zeigt, kann man denselben Rekombinationsmechanismus wie bei Peak 3 annehmen. Da bei dieser Temperatur Peak 2 schon mit merklicher Intensität vorhanden ist, liegt sicher eine gewisse Konzentration von thermisch ausgeheizten Elektronen im Leitungsband vor. Wenn außerdem eine Defektelektronen-Haftstelle vorhanden ist, welche bei 80 K entleert wird, kann die Rekombination der Elektronen und Defektelektronen am (Cu^{++}) -Zentrum in der oben beschriebenen Weise ablaufen. Als Löchertrap kann ein durch den Cu-Einbau geschaffener Acceptor angesehen werden. Es ist bekannt, daß durch den Kupfereinbau im ZnO solche Acceptorzentren geschaffen werden. In [25] werden dafür Komplexe zweier Cu-Ionen in der Form $(\text{Cu}^{++}\text{Cu}^+)^-$ angegeben. Das gleichzeitige Verschwinden des ersten gelben Maximums sollte nach dem in Abschn.7.1 entwickelten Modell auf den Wegfall von eng benachbarten $(\text{Li}^+)^-$ -Donator-Paaren zurückzuführen sein. Im Rahmen der durchgeführten Rechnungen zeigte sich, daß in der Paarverteilungsfunktion $G^+(r)$ dieser Anteil stark von dem Konzentrationsverhältnis der Donatoren und Acceptoren abhängt. Es wäre denkbar, daß er deshalb bei den Cu + Li-dotierten Kristallen nur schwach vorhanden ist. Eine quantitative Erklärung kann wohl erst durch die Untersuchung von Kristallen gegeben werden, bei welchen das Verhältnis der Cu- und Li-Konzentration durch gezielte Dotierung variiert wird.

Das Auftreten des grünen Maximums bei höherer Cu-Konzentration der Kristalle ist jedoch für die Erklärung früherer Messungen der Thermolumineszenz an ZnO-Kristallen von Bedeutung. Diese zeigten ein grünes Maximum bei 100 K sowie ein gelbes bei etwa 140 K [6] . In Anbetracht der damals verwendeten wesentlich schlechteren Kristallqualität (Cu-Verunreinigung) erscheint eine Zuordnung dieser Messungen zu den hier gefundenen 80 K bzw. 120 K Peaks gerechtfertigt. Ebenso sind damit die Messungen verschiedener anderer Autoren erklärbar [2..5] .

8.4. Zusammenfassung

Es wird also für die Lumineszenz und Thermolumineszenz an Li-dotierten ZnO-Kristallen folgendes Modell vorgeschlagen:

Es wurde nachgewiesen, daß als Rekombinationszentrum für die gelbe Emission des ZnO sowohl bei der Gleichgewichtslumineszenz als auch bei der Thermolumineszenz das substitutionell eingebaute $(\text{Li}^+)^-$ mit einem getrappten Defektelektron angesehen werden darf $((\text{Li}^+)^-\oplus)$.

Bei der Thermolumineszenz tritt die gelbe, stark polarisierte Emission in 2 Maxima bei 30 K und 120 K auf. Zahlreiche Hinweise sprechen dafür, daß die Form der Glowkurve durch die Verschiebung der energetischen Lage eines Elektronentraps infolge von Assoziation des zugehörigen Donators mit den Li Zentren verursacht wird. Auch das Polarisationsverhalten der gelben Emission bei tiefen Temperaturen legt die Beteiligung von Assoziaten an der Rekombination nahe.

Auf der Hochtemperaturseite des 120 K Maximums werden die in den Li-Zentren getrappten Defektelektronen ausgeheizt; im Zusammenspiel mit dem gleichzeitig noch vorhandenen Elektronenangebot ist damit die Voraussetzung für eine Rekombination an den im Kristall vorhandenen Cu^{++} Zentren unter Emission grüner Lumineszenz gegeben, wodurch man ein grünes Thermolumineszenzmaximum bei 150 K erhält. Bei stark Cu-dotierten Kristallen verschwindet der gelbe 30 K Peak und es tritt stattdessen ein grüner, unpolarisierter 80 K Peak auf, der evtl. von Defektelektronen, die an den $(\text{Cu}^{++}\text{Cu}^+)^-$ Zentren getrappt sind, verursacht wird.

Bei Belichtung der Li-dotierten Kristalle tritt eine hohe, fast temperaturunabhängige Photoleitung auf, die als eine durch Elektronen verursachte "hopping conductivity" gedeutet wird. Als Haftstellen für diese Elektronen sind wahrscheinlich Li-Donatoren auf Zwischengitterplätzen anzusehen $((\text{Li}_1^+)^+)$.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß für die gelbe Emission in der Literatur auch in letzter Zeit einige andere Vorschläge gemacht wurden [54,14,3]; es soll jedoch betont werden, daß Li eine sehr leicht in ZnO diffundierende Verunreinigung ist, so

daß schon bei Verwendung von nicht sehr Li-freiem Quarz bei der Dotierungsapparatur erhebliche Mengen eingebaut werden können, wie sich im Zuge dieser Messungen zeigte.

Die Beteiligung von Li-Zentren wurde vor kurzem auch für die grüne Kantenlumineszenz des CdS nachgewiesen. Ein Teil dieser Emission ist stark polarisiert und der Polarisationsgrad zeigt einen ähnlichen Temperaturgang wie bei der gelben Lumineszenz des ZnO [48,53] . Es darf deshalb angenommen werden, daß durch den Li-Einbau auch im CdS Zentren gebildet werden, die den hier beschriebenen Li-Zentren entsprechen.

ANHANG I: Zur Berechnung der Haftstellentiefen

Die Berechnung von Haftstellen-Energien aus Thermolumineszenz-Kurven ist meist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, sobald das Modell einer diskreten Haftstelle mit einer bestimmten "Traptiefe" nicht mehr anwendbar ist. Nach diesem "Minimalmodell" erhält man die Form der Glowkurve aus dem Ansatz

$$I = s c_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{s \cdot E}{\xi \cdot k} \int_x^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-2} d\xi \right\} \quad \text{mit } x = \frac{E}{kT} \quad (1)$$

E = Traptiefe

s = Frequenzfaktor ($[s] = \text{sec}^{-1}$)

ξ = Heizgeschwindigkeit

Dabei gibt der erste Term im Exponenten die thermische Entleerung der Haftstellen und die damit verbundene Intensitätszunahme an, der 2. die Erschöpfung der Haftstellen. s ist ein für die Entleerung der Haftstellen maßgebender Frequenzfaktor, c_0 die Anfangskonzentration der gefüllten Haftstellen.

Aufgrund dieses einfachen Modells läßt sich die energetische Lage der Haftstellen nach verschiedenen Methoden; von denen die gebräuchlichsten in [55] zusammengefaßt sind, bestimmen. Die einfachste Erweiterung dieses Modelles besteht in der Annahme "bimolekularer" Kinetik, d.h. es wird für den Wiedereinfang eines bereits thermisch ausgeheizten Elektrons in eine unbesetzte Haftstelle die gleiche Wahrscheinlichkeit angenommen wie für die unter Emission ablaufende Rekombination an einem Aktivator. Dafür erhält man die folgende Formel:

$$I = s' c_0 \left\{ 1 + \frac{s' E}{\xi \cdot k} \int_x^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-2} d\xi \right\}^{-2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{mit } s' = s \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{c_0}{H} \quad (2)$$

γ_1 und γ_2 bedeuten dabei jeweils die Übergangswahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination bzw. Wiedereinfang in eine Haftstelle, c_0/H gibt das Verhältnis der bei der Anregung besetzten Haftstellen zu deren Gesamtkonzentration an. Die Form der bimolekularen Glowkurve unterscheidet sich von derjenigen der monomolekularen hauptsächlich durch eine Verbreiterung auf der Hochtemperaturseite infolge der durch das Retrapping verlangsamten Erschöpfung der Haftstellen. Die Auswertung von TL-Spektren nach diesen Modellen wird hauptsächlich durch 2 Faktoren

erschwert. Einmal ist sehr wenig über die Größe des Frequenzfaktors s bekannt. Man findet ihn i.a. in der Größenordnung von 10^7 - 10^{15} sec^{-1} . Physikalisch beschreibt der Frequenzfaktor die Kopplung der Störstelle an das Phononensystem des Kristalles. Für einige Spezialfälle wurde eine a priori-Berechnung versucht, z.B. von Ascarelli-Rodriguez [56] für Ge. Diese Autoren finden einen über ein Potenzgesetz von der Temperatur abhängigen Frequenzfaktor ($s \sim T^{\frac{3}{2}}$); die Größenordnung von s liegt bei etwa 10^6 - 10^{10} sec^{-1} für $T = 4.5 \text{ K}$. Eine andere theoretische Abschätzung wird von Kubo, Toyozawa gegeben [57], die für Ge und Si Werte von $s \approx 10^{10}$ erhalten aber auch darauf hinweisen, daß man in der Nähe der Störstelle, die den Trap verursacht, wahrscheinlich nicht mehr mit den ungestörten Gitterschwingungen rechnen darf, sondern daß evtl. bestimmte Schwingungsmoden besonders stark mit dem getrappten Elektron wechselwirken können. Zudem sieht man aus dem Auftreten von s' bei bimolekularer Kinetik, daß in diesem Fall der Frequenzfaktor noch je nach Trapfüllung und dem Grad des "retrapping" verschieden ausfallen kann.

Das zweite Problem besteht darin, daß in vielen Fällen nicht eine einzige Art von Haftstellen vorliegt, sondern mehrere Niveaus an der Glowkurve beteiligt sind. Für diesen Fall wird oft die Methode der "initial-rise"-Messung angewandt, wobei man davon ausgeht, daß am Beginn der Glowkurve nur die thermische Entleerung einen Beitrag zur Gesamtintensität liefert, während die Besetzung der Haftstellen nahezu konstant bleibt. Das Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit an einigen Kristallen als Kontrollmessung angewandt. Man erhält im Temperaturbereich von Peak 1 eine Zunahme der Traptiefe, was mit dem vorgeschlagenen Modell der Energieverschiebung durch Paarbildung übereinstimmt. Wegen der Fragwürdigkeit der Methode soll jedoch auf diese Messung nicht weiter eingegangen werden. Diese Methode stößt nämlich einerseits auf experimentelle Schwierigkeiten, da gerade bei He-Temperatur ein hinreichend schnelles Abkühlen bei Abbruch der jeweiligen Anstiegsmessung schwierig ist (heat-switch!) und man deshalb evtl. wenig Meßpunkte erhält, zum anderen wird auch in [58] darauf hingewiesen, daß ein exponentieller Anstieg bei initial rise-Messungen von einer energetischen Verteilung von Haftstellen vorgetäuscht werden kann und man so nur

einen gemittelten Wert erhält. Von diesen Autoren wird deshalb die "fraktionierte Glow-Technik" vorgeschlagen [59], die eine Verfeinerung der initial-rise Methode darstellt, indem man in einer Art von scanning Betrieb bei langsamem Erhöhen der Temperatur ständig Temperaturänderungen um einige Grad mit linearer Aufheizgeschwindigkeit $\dot{\vartheta}$ durchführt. Es wird dort gezeigt, daß dabei jeweils eine Sorte von Haftstellen, die bei kontinuierlicher Registrierung der TL-Kurve bei dieser Temperatur bevorzugt geleert werden würde, erfaßt wird. Es läßt sich jedoch auch mit diesem Verfahren keine sehr zuverlässige Aussage gewinnen. So wird z.B. stets völlige Haftstellenfüllung nach der Anregung angenommen. Nur dann nämlich werden Elektronen, die bereits ausgeheizt wurden, nur an flachen Haftstellen wiedereingefangen, wo sie eine so kleine Lebensdauer haben, daß sie die Reaktionskinetik nicht wesentlich verfälschen. (Tiefere Haftstellen sind noch völlig besetzt) Wenn das nicht der Fall ist, also bei nur partieller Füllung der Haftstellen, müßte man eigentlich den Fall der bimolekularen Kinetik getrennt behandeln und erhält dann wieder die bekannte Vieldeutigkeit durch den in weiten Grenzen variierenden Frequenzfaktor s' . Es soll noch erwähnt werden, daß aufgrund dieser fraktionierten Glow-Methode in ZnS zwar in [59] eine Anzahl von Haftstellenverteilungen gefunden wurden mit sehr scharfen diskreten Peaks, welche zu jeweils einem "klassischen" Glowmaximum beitragen sollen, daß aber bisher nicht gelungen ist, diese Trapverteilung durch ein physikalisches Modell zu erklären und darin eigentlich erst die Aussagekraft dieser Methode geprüft werden könnte.

Eine weitere umfassende Darstellung der Methode zur Anwendung von TL-Kurven wurde neuerdings von Bräunlich und Kelly [60] gegeben. Hier wird der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Form und Lage der Glowkurve durch Berechnung der zugehörigen Kurven mittels eines Computers dargestellt. Da es auf diese Weise möglich ist, in relativ kurzer Zeit durch Variation der verschiedenen Parameter die zugehörigen Thermolumineszenzkurven zu erhalten, wurde dieses Verfahren auch zur Analyse der hier geschilderten Thermolumineszenz-Kurven verwendet. Die gemessene Kurve wurde dabei verglichen mit einer theoretischen Glowkurve, welche durch Änderung der Parameter s und E zu möglichst guter

Übereinstimmung der Temperaturlage und Form der Kurven gebracht wurde. Das Verfahren ist deshalb möglich, da man aus einer Näherungsformel für die Traptiefe, die auch zur Berechnung von E in 0. Näherung verwendet wurde, sieht, daß E wesentlich stärker von T_m , der Temperatur des Maximums abhängt, als von s :

$$E = kT_m \left(-\ln \frac{s}{T_m} + \ln \frac{k \cdot s}{E} \right) \quad (3)$$

Dagegen wird die Form der Glowkurve, besonders die Breite der Kurve, wesentlich von s bestimmt. Damit ist es möglich, bei Variation beider Größen eine eindeutige Kombination zu finden, welche die beste Anpassung liefert.

Dieses Verfahren wurde successive auf die einzelnen Maxima der gemessenen Glowkurve angewandt, wobei nach jeder Variation von E und s für einen Peak ein Vergleich der mit den neuen Parametern für diesen Peak erhaltenen Gesamt-Glowkurve mit derjenigen vor der Variation durchgeführt wurde. Da sich wegen der Überlappung insbesondere der Hochtemperaturmaxima auch die Form des benachbarten Peaks ändern kann, wurde der gesamte Prozeß der Iteration mehrmals auf die gesamte Glowkurve angewandt. Für die Berechnung der Einzelpeaks wurden die Formeln (1) und (2) für monomolekulare und bimolekulare Kinetik verwendet. Die Entscheidung für eine Art der Kinetik wurde nach der ersten Näherung durch Vergleich der Hochtemperaturseite des jeweiligen Maximums mit der Meßkurve getroffen, nach jeder Iteration kontrolliert und es wurde jeweils die günstigste Kinetik für ein bestimmtes Maximum verwendet. Wegen der Unsicherheit, mit der bereits die Theorie behaftet ist, schien es wenig sinnvoll, eine weitere Differenzierung bezüglich der Art der Kinetik vorzunehmen. Das in den Formeln auftretende Integral, welches in geschlossener Form nicht lösbar ist, wurde wie in [55,58] vorgeschlagen, durch die halbkonvergente Reihenentwicklung

$$\int_x^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-2} d\xi = e^{-x} \cdot \frac{1}{x^2} \left(1 - 2!x^{-1} + 3!x^{-2} - \dots \right) ; x > 10$$

angenähert, die an geeigneter Stelle abgebrochen wurde.

Es war dabei durch Vergleich mit den Werten der numerischen Integration sichergestellt worden, daß die Näherung hinreichend genau erfüllt ist; die Reihenentwicklung wurde deshalb verwendet, da sie eine Kürzung der Rechenzeit um fast 1 Größenordnung ergab.⁺

Als Ergebnis dieser Anpassung ist in Fig.33 die Kurve für einen stark dotierten Kristall gezeigt. Bei 3 Maxima beträgt die relative Abweichung über die gesamte Kurve (wobei auch die Bereiche zwischen den Maxima voll eingehen) nur 11%. In Tab.II sind ferner die Werte für E und s für die einzelnen Maxima der verschiedenen Kristalle aufgetragen. (Bei Kristallen mittlerer Dotierung welche Peak 2 und 3 in nahezu gleicher Intensität zeigten und ferner noch eine Andeutung des 80K-Peaks aufweisen, war die Anpassung wegen der starken Überlappung von 3 Maxima nicht eindeutig. Ausgehend von den Werten an Kristall 118 konnten dann die s-Werte für Peak 2, der offenbar wesentlich breiter als die beiden anderen war, wie aus der spektralen Verteilung bekannt ist, als fester Parameter eingegeben werden, der nicht der Variation unterzogen wurde. Diese Werte sind durch * gekennzeichnet und angegeben, wenn sie eine bessere Anpassung als die Variation ergaben).

Zur Auswertung ist noch anzugeben, daß die Meßkurven in Intervallen von ungefähr 1 Grad mit der zugehörigen Thermospannung eingegeben werden mußten und dann automatisch aufgrund der Thermoelementkurve in eine temperaturlineare Auftragung umgewandelt wurden. Ebenso wurde die Iteration jeweils mit der aus der Thermolumineszenz berechneten Aufheizgeschwindigkeit berechnet, so daß evtl. Abweichungen von der linearen Aufheizrate die Anpassung nicht stören würden. Die Lage der Maxima der Meßkurve wurde aufgrund der Krümmung der Kurve automatisch ermittelt, ferner konnten zusätzliche Maxima eingegeben sowie wahlweise die in Abschn.7.4 beschriebene Koppelung des Maximums 2 und 3 veranlaßt werden. (Fig.33)

⁺ Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage vom Typ CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Programme wurden in ALGOL ausgeführt. Die mittlere Rechenzeit für die Anpassung eines Thermolumineszenzspektrums betrug 15-20 min. Die Ergebnisse wurden numerisch und in Kurvenform angegeben, Fig.31 und 32 sind direkt nach den berechneten Kurven gezeichnet.

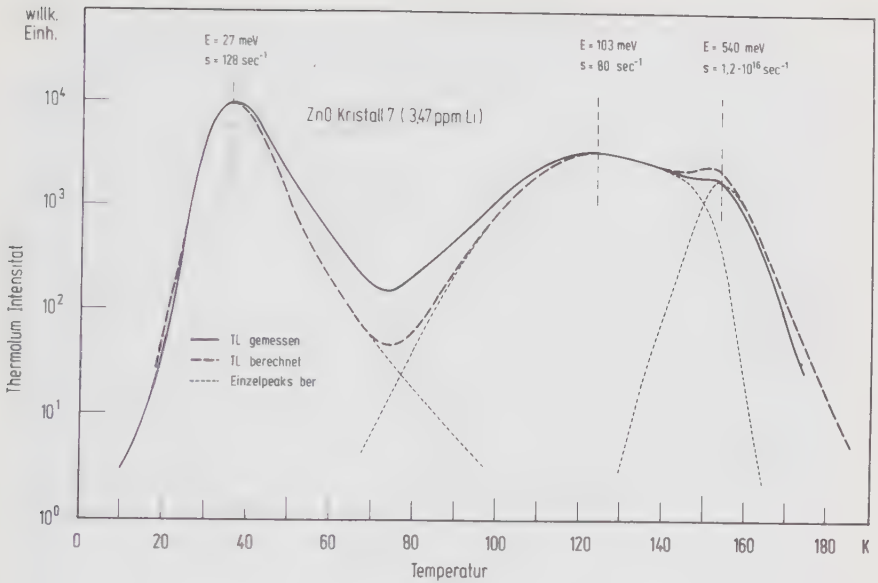


Fig.33: Vergleich einer Glowkurve eines Li-dotierten ZnO-kristalles mittlerer Dotierung mit der Kurve, welche aus der Analyse der gemessenen Glowkurve erhalten wurde (gestrichelt). Außerdem sind die berechneten Einzelpeaks eingezeichnet. Die Kurven wurden direkt vom Computer-Ausdruck übertragen. Die beschriebene "Kopplung" von Peak 2 und 3 ist hier durchgeführt worden.

Trotz der oben ausführlich beschriebenen Unsicherheit der theoretischen Grundlagen ist die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Kurven erstaunlich. Sehr auffällig ist der deutliche Unterschied zwischen Peak 1 und 2, die beide durch einen sehr kleinen Frequenzfaktor ($80 < s < 200$) beschrieben werden können, und Peak 3, für den s stets $> 10^{10}$ gefunden wird. Wie schon nach der Diskussion erwartet, ist dagegen der 80K-Peak ebenfalls durch ein sehr großes s gekennzeichnet.

Während sich die kleinen s-Werte für Peak 1 und 2 durch eine geringe Trapbesetzung erklären lassen, ergab sich jedoch an vielen Kristallen in logarithmischer Auftragung, daß die Hochtemperaturseite von Peak 1 im Bereich von 40-60 K mit zu kleiner Intensität angepaßt wird. Das läßt wieder darauf schließen, daß das Auftreten zweier Maxima und die Breite von Peak 1 und 2 durch die Störung des energetischen Niveaus einer Störstelle infolge Paarbildung verursacht werden. Wahrscheinlich sind jedoch beide Effekte beteiligt: Verbreiterung der Kurve infolge von Retrapping und nicht vollständiger Trapfüllung und Energieverschiebung durch Paarbildung. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wäre durch ausführliche Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit und des Füllungsverhaltens der Haftstellen möglich, doch wäre sie über den Rahmen dieser Arbeit, welche sich hauptsächlich mit der Natur der Rekombinations-Zentren befaßt, hinausgegangen. Deshalb soll hier nur zur Diskussion gestellt werden, daß die Maxima 1 und 2 bei 30 K und 120 K durch Verschiebung der Lage eines an einem Donator lokalisierten Elektronentraps zustandekommen, wobei die Größe der Verschiebung durch den Abstand zu einem benachbarten Li-Acceptor geregelt wird. Dieses in Abschn. 8.1.4 besprochene Modell gestattet jedenfalls eine mit den vorher beschriebenen Messungen konsistente Beschreibung der Haftstellen mit einem Minimum neuer Parameter.

ANHANG II

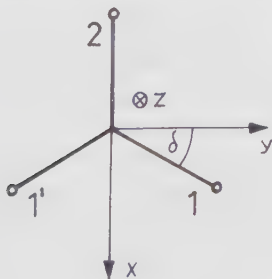
Zur Berechnung des Polarisationsgrades:

Zur Berechnung des Polarisationsverhältnisses muß im Wurtzitgitter jeweils die tetraederförmige Umgebung eines substituierten Li-Ions betrachtet werden. Die Ecken des Tetraeders werden durch die 4 umliegenden Sauerstoffionen gebildet. Es soll für die folgende Berechnung eine exakt tetraedrische Umgebung angenommen werden. Nach dem besprochenen Modell hat man sich die Emission eines mikroskopischen isolierten Li-Zentrums zusammengesetzt vorzustellen aus einem Anteil, der parallel zu einer Tetraederachse polarisiert ist und einem, der senkrecht dazu polarisiert ist und außerdem rotationssymmetrisch bezüglich der betreffenden Achse ist. Klassisch entspricht dies der Emission eines gekoppelten π und σ -Dipols in Richtung einer Tetraederachse. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten bezüglich der Tetraederachse sei das mikroskopische Polarisationsverhältnis

$$P_m = \left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_m = \frac{I_{\parallel m}}{I_{\perp m}}$$

Das makroskopisch beobachtbare Polarisationsverhältnis wird bestimmt durch das Verhältnis der Besetzung derjenigen Tetraederachse, die in der c-Achse des Kristalles liegt zu der Besetzung einer der nichtaxialen Tetraeder-Richtungen. Dieses Verhältnis sei α/β .

Die axiale Tetraederrichtung (bzgl. der c-Achse) soll mit der z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfallen:



Um den Betrag der nichtaxialen Tetraederachse 1, 1', 2 zu erhalten, wird jeweils ein Koordinatensystem x'', y'', z'' betrachtet, dessen z'' -Achse mit der jeweiligen Tetraederachse zusammenfällt. Man hat dann zunächst die Transformationsmatrix dieses Systems in das Koordinatensystem x, y, z zu bestimmen.

1. Um den Beitrag der Tetraederachse 1 zu erhalten, betrachtet man zunächst eine Drehung um die z-Achse um den Winkel $\delta = 30^\circ$ und erhält das Koordinatensystem x', y', z' . Die Komponenten eines Vektors $\vec{v}$ dieses Systems erhält man aus:

$$\begin{pmatrix} v_x' \\ v_y' \\ v_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$$

Durch Drehen dieses Systems x', y', z' um die x' -Achse um den Tetraederwinkel Θ von 109.5° erhält man daraus das gewünschte System x'', y'', z'' .

(mit $\cos \Theta = 1/3$; $\sin \Theta = 2\sqrt{2}/3$):

$$\begin{pmatrix} v_x'' \\ v_y'' \\ v_z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & +\frac{2\sqrt{2}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_x' \\ v_y' \\ v_z' \end{pmatrix}$$

Für die Transformation eines Vektors aus diesem Koordinatensystem in das ursprüngliche, dessen z-Achse in der c-Achse des Kristalles liegt, erhält man somit:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{6} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{6} & +\frac{\sqrt{6}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_x'' \\ v_y'' \\ v_z'' \end{pmatrix}$$

2. Für die Tetraederrichtung 2' ergibt sich dieselbe Transformationsdeterminante bis auf geänderte Vorzeichen einiger Elemente.
3. Für die Transformation eines Vektors des Koordinatensystems x'', y'', z'' , dessen z-Achse mit der Tetraederrichtung 3 zusammenfällt, in das Koordinatensystem x, y, z braucht man nur die Drehung um die y-Achse um den Tetraederwinkel zu betrachten. Man erhält dann:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_x'' \\ v_y'' \\ v_z'' \end{pmatrix}$$

Daraus sind nun die Beiträge der einzelnen nichtaxialen Zentren zur beobachteten Intensität parallel bzw. senkrecht zur c-Achse zu berechnen. Aus der Addition der Beiträge der π und σ -Dipole erhält man für die Gesamtintensität bei Beobachtung in x-Richtung:

$$I_{\perp \text{ nichtax}} = \sum_{i=1}^3 E_{y_i}^2 \quad \text{ferner: } E_{x_i''} = E_{y_i''}$$

$$I_{\parallel \text{ nichtax}} = \sum_{i=1}^3 E_{z_i}^2 \quad \frac{E_{z_i''}^2}{E_{y_i''}^2} = \frac{I_{\parallel m}}{I_{\perp m}} = \left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_m = P_m$$

$$I_{\perp} = \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{36} \right) I_{\perp m} + \frac{6}{9} I_{\parallel m} \right] \cdot 2 + I_{\perp m}$$

$$I_{\parallel} = \left[\frac{8}{9} I_{\perp m} + \frac{1}{9} I_{\parallel m} \right] \cdot 2 + \frac{8}{9} I_{\perp m} + \frac{1}{9} I_{\parallel m}$$

$$\left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_{\text{nichtax}} = \frac{\frac{8}{3} + \frac{1}{3} P_m}{\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m} = P_m \cdot \frac{\frac{1}{3} + \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{P_m}}{\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m}$$

Da dies der Beitrag der nichtaxialen Zentren ist, muß er bei Berechnung der Gesamtintensität noch mit dem Besetzungsverhältnis β/α dieser Zentren bewichtet werden:

$$\left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_{\text{nichtax. ges.}} = P_m \cdot \frac{\beta/\alpha \left(\frac{1}{3} + \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{P_m} \right)}{\beta/\alpha \left(\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m \right)}$$

Außerdem muß der Anteil der axialen Zentren, deren Achse mit der z-Achse des ursprünglichen Koordinatensystems zusammenfällt, berücksichtigt werden. Für diese erhält man unmittelbar

$$\left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_{\text{axial. ges.}} = P_m = \left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_m$$

Somit ergibt sich für das gesamte Polarisationsverhältnis:

$$\left(\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \right)_{\text{ges}} = P = P_m \cdot \frac{1 + \beta/\alpha \left(\frac{1}{3} + \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{P_m} \right)}{1 + \beta/\alpha \left(\frac{5}{3} + \frac{4}{3} P_m \right)}$$

Man kann leicht bestätigen, daß man bei Beobachtung in γ -Richtung dasselbe Resultat erhält; die Emission ist darüberhinaus rotationssymmetrisch um die z-Achse (oder bzgl. der c-Achse des Kristalles). Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses β/α bekannt:

$$\beta/\alpha = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Für kleine Temperaturen wird dieses Verhältnis sehr klein, so daß gilt

$$P \approx P_m,$$

man erhält dann also direkt den mikroskopischen Polarisationsgrad (der axialen Zentren), wenn andere Störungen (wie bei der Paarrekombination besprochen) vernachlässigt werden können.

ANHANG III

Zur Berechnung der Paarkonzentration:

Die Berechnung der Verteilungsfunktion für enge Paare und "distant pairs" als Funktion des Paarabstandes r ist in [41] ausführlich diskutiert, so daß hier nur die Beziehungen angegeben werden sollen, die zur Berechnung der angegebenen Verteilungsfunktion verwendet wurden.

Das Verhältnis der engen Paare zu den losen Paaren wird von Reiss aufgrund des Massenwirkungsgesetzes angegeben. Bei gleichen Donator- und Acceptorkonzentrationen erhält man die Gleichgewichtskonstante

$$\Omega = \frac{P}{(N-P)^2} \quad \text{mit } N = N_D = N_A \quad (III.1)$$

$P = \text{Konz.d.engen Paare}$

Nun betrachten Reiss, Fuller, Morin den Grenzfall unendlicher Verdünnung, so daß gilt:

$$P \ll N, \quad \text{da die Coulomb-WW zu vernachlässigen ist für sehr große } r.$$

$$\text{damit} \quad \Omega N = \frac{P}{N} \quad (III.2)$$

Für Ω erhält man dann:

$$\Omega = 4\pi \int_a^b r^2 \exp\left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTr}\right] dr \quad (III.3)$$

a bedeutet hier den Abstand der engsten Annäherung zweier Ionen,

b stellt den Abstand dar, welcher die engen von den losen Paaren trennt, der also dem Minimum der Verteilungsfunktion $G(r)$ entspricht.

Dieses Integral kann numerisch gelöst werden.

Betrachtet man nun den Fall, daß eine Art von Ionen in größerer Konzentration vorhanden ist, etwa $N_A > N_D$, so wird der Ansatz (III.1) für Ω ersetzt durch

$$\Omega = \frac{P}{(N_A - P)(N_D - P)} \quad ; \quad \text{für das Verhältnis der Konzentration von engen Paaren zu der Konzentration der Acceptoren}$$

(die in höherer Konzentration als die Donatoren vorhanden sein sollen) ergibt sich dann:

$$\frac{P}{N_A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\Omega N_A} + \frac{N_D}{N_A} \right) - \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{\Omega N_A} + \frac{N_D}{N_A} \right)^2 - \frac{N_D}{N_A} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.5})$$

Diese Funktion wurde berechnet und in Fig.29 aufgetragen.

Eine logische Schwierigkeit bei der Berechnung der Paarverteilung nach dieser Methode trat hier schon auf: Die Gleichgewichtskonstante wird für den Grenzfall sehr großer Verdünnung berechnet, in dem der Anteil der gepaarten Ionen sehr klein ist. Mit demselben Wert für Ω wird dann die Paarverteilung bei größeren Konzentrationen, wie sie normalerweise vorliegen, berechnet. Eine Folge dieser Vernachlässigung ist, daß auch für gleiche Donator- und Acceptorkonzentration keine Erhaltung der negativen Ladung mehr vorliegt, wenn man die Umgebung eines fest eingebauten, positiven Donatorzentrums betrachtet, außer bei sehr geringer Konzentration. Auf diese Schwierigkeiten, die sich aus der Theorie für Ionenpaarung, wie sie von Fuoss [40] für Elektrolyte entwickelt wurde, ergeben, hat Reiss in [42] ausführlich verwiesen. Er versucht dort, sie durch Einführung des in 7.2.4 beschriebenen Modelles des "Nächsten-Nachbar-Raumes" zu umgehen. Es wird allerdings auch betont, daß die meisten experimentellen Ergebnisse bereits mit dieser einfachen Theorie gut wiedergegeben werden können.

Reiss erhält nun folgenden Ausdruck für die Verteilungsfunktion der Paare als Funktion des Abstandes r :

$$G(r) = h \cdot \exp \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTr} \right] \exp \left[-4\pi r^3 \frac{N}{3} \right] \quad (\text{III.6})$$

mit

$$h = \left[4\pi \int_0^\infty r^2 \exp \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTr} \right] \cdot \exp \left[-4\pi r^3 \frac{N}{3} \right] dr \right]^{-1} \quad (\text{III.7})$$

Dieser Ausdruck gilt zunächst für gleiche Donator- und Acceptorkonzentration. Wenn die Konzentration der Acceptoren wesentlich größer wird als die der (festen) Donatoren, ist die Konzentration der angeregten ungenannten Acceptoren stark erhöht, da sämtliche vorhandenen Acceptoren bei Belichtung des Kristalles angeregt werden können. Man hat also zu der Verteilungsfunktion noch einen

Term hinzuzunehmen, bei dem die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Dieser Term ist außerdem geeignet zu bewichten, da er nur für $N_A > N_D$ eine Rolle spielt. Außerdem soll anstelle der Verteilungsfunktion $G(r)$ die Funktion

$$G'(r) = 4\pi r^2 G(r) \cdot N \quad (\text{für } N_A = N_D = N) \quad (\text{III.8})$$

berechnet werden. Diese gibt im Mittel die Konzentration von Paaren auf einer Kugel im Abstand r , bezogen auf diesen Abstand an; gleichzeitig ist sie auch proportional der Wahrscheinlichkeit, daß für ein bestimmtes Ion im Abstand r ein Partner vorliegt. Dafür ergibt sich:

Im Bereich $r > b$ (Grenzabstand zwischen engen und losen Paaren):

$$G'(r) = N_D \cdot K(r) \cdot H(r) \quad (\text{III.9})$$

$$K(r) = 4\pi r^2 \exp\left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTr}\right) \cdot \exp\left(-4\pi r^3 N_A/3\right) + \left(1 - \frac{N_D}{N_A}\right) \cdot N_D \cdot 4\pi r^2 \cdot \exp\left(-4\pi r^3 \frac{(N_A - N_D)}{3}\right) \quad (\text{III.10})$$

$$H(r) = \left[\int_a^\infty K(r) dr \right]^{-1} \quad (\text{III.11})$$

Da im Bereich $r < b$ die Paarbildung durch die Coulomb-Wechselwirkung per Definition beherrscht wird, wurde für diesen Fall jeweils der 2. Summand vernachlässigt.

Nach dieser Formel wurden die Kurven in Fig.30 berechnet, die Ergebnisse wurden ferner der Berechnung der "synthetischen" Glowkurve in Fig.31 zugrundegelegt.

Ebenso wie aus der einfachen Berechnung aufgrund des Massenwirkungsgesetzes sieht man aus Fig.30, daß mit steigendem N_A/N_D -Verhältnis die Konzentration der engen Paare gegenüber der Acceptorkonzentration N_A abnimmt.

Kurze Zusammenfassung

Li-dotierte ZnO-Einkristalle zeigen nach Anregung bei tiefer Temperatur ein sehr langsames Nachleuchten, sowie beim Aufheizen eine charakteristische Thermolumineszenz. Es wurde gefunden, daß die Emission während des Nachleuchtens sowie bei den Thermolumineszenz-Maxima bei 35 und 120 K der bekannten gelben Gleichgewichtslumineszenz des ZnO entspricht. Die gelbe Emission ist polarisiert bezüglich der c-Achse der Kristalle. Durch gleichzeitige Registrierung von Lumineszenz und ESR-Signal konnte als Grundzustand der gelben Lumineszenz ein substitutionell eingebautes Li_Zn^+ -Ion identifiziert werden, an welchem ein Defektelektron getrappt ist. Dieses Zentrum kann im Kristall in verschiedenen Orientierungen vorliegen; daraus konnte quantitativ das Polarisationsverhalten der gelben Lumineszenz berechnet werden.

Eine detaillierte Untersuchung der Polarisation der gelben Lumineszenz führt zur Berücksichtigung von Paarrekombination. Es wird vorgeschlagen, die gemessenen Thermolumineszenzkurven durch eine kontinuierliche Haftstellenverteilung zu erklären, welche durch die Verschiebung eines diskreten Haftstellenniveaus durch die Coulomb-WW bei Paarbildung erzeugt wird. Eine entsprechende Thermolumineszenzkurve wird für einen Modellfall berechnet.

Außerdem wird eine Anpassung der Thermolumineszenzkurven durch einzelne Haftstellenniveaus durchgeführt und es werden zugehörige Energiewerte berechnet.

Die Leitfähigkeit der Kristalle wurde sowohl als Funktion der Li-Dotierung untersucht, als auch als Funktion der Anregungsbedingungen: Man findet eine langsam abklingende Photoleitung, die mit dem Mechanismus der "hopping conductivity" gedeutet wird und eine thermisch stimulierte Leitfähigkeit, die mit der Thermolumineszenz verknüpft ist. Diese wird zur Identifikation der Haftstellen der Thermolumineszenz verwendet.

Schließlich wird noch ein bei 150 K auftretendes grünes Thermolumineszenz-Maximum unter Verwendung des kürzlich identifizierten Rekombinationszentrums der grünen Lumineszenz diskutiert.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof.Dr.E.Mollwo. Für sein stetes Interesse und für seine Unterstützung bei der Diskussion der Ergebnisse bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

Die ESR-Messungen konnten am Institut für Angewandte Festkörperphysik der Fraunhofer-Gesellschaft in Freiburg durchgeführt werden. Ich möchte mich besonders bei Herrn Dr.O.Schirmer für viele interessante Diskussionen im Zuge dieser Arbeiten bedanken.

Die verwendeten ZnO-Kristalle hoher Reinheit, durch welche die Dotierungsversuche erst ermöglicht wurden, wurden am hiesigen Institut von Herrn Dr.R.Helbig zur Verfügung gestellt. Die notwendigen numerischen Berechnungen wurden mit der Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Dem Personal des Rechenzentrums ist für bereitwillige Hilfe bei Erstellung der Programme und Ausführung der Rechnungen zu danken.

Die Zusammenarbeit mit dem IAF in Freiburg wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch die Gewährung von Reisebeihilfen unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 Heiland, G., Mollwo, E., Stöckmann, F.: Electronic Processes in
Zinc Oxide, in Seitz, Turnbull: Solid State Physics,
Vol. 8, New York 1959
- 2 Zelikin, Y. M., Paracheva: Opt. and Spectrosc. 13, 310 (1962)
- 3 De Muer, D., Maenhout-v.d. Vorst, W.: Physica 39, 123 (1968)
- 4) Hahn, D., Nink, R.: Phys. kond. Mat. 3, 311 (1965)
- 5 Blanchard, M. L.: C. R. Acad. Sci. 260, 5502 (1965)
- 6 Zwingel, D.: Erlanger Diplomarbeit 1965, unveröffentlicht
- 7 Mollwo, E.: Z. Physik 162, 557 (1961)
- 8 Stenz, H.: Dissertation, Erlangen 1966
- 9 Nink, R.: Phys. kond. Mat. 4, 336 (1966)
- 10 Andreß, B.: Z. Physik 170, 1 (1962)
- 11 Dingle, R.: Phys. Rev. Lett. 23, 579 (1969)
- 12 Kröger, Vink: J. Chem. Phys. 21, 250 (1954)
- 13 Zelikin, Y. M., Zhukorskii, A.: Opt. and Spectrosc. 11, 212 (1961)
- 14 Gerbstein, Y. M., Zelikin Y. M.: Opt. and Spectrosc. 27, 275 (1969)
- 15 V. Craeynest, F., Maenhout v.d. Vorst, W.: phys. stat. sol. 8, 841 (1965)
- 16 Stärk, K.: Erlanger Diplomarbeit 1961, unveröffentlicht
- 17 Hümmer, K.: Erlanger Diplomarbeit 1965, unveröffentlicht
- 18 Helbig, R.: Dissertation, Erlangen (1970)
- 19 Kasai, P. H.: Phys. Rev. 130, 989 (1962)
- 20 Shionoya, S.: Phys. Rev. 136, 541 (1964)
- 21 Jahnel, B.: Erlanger Diplomarbeit 1970, unveröffentlicht
- 22 Dendl, G.: Private Mitteilung
- 23 Arbell, H., Halperin, A.: Phys. Rev. 117, 45 (1960)
- 24 Lander, J. J.: J. Phys. Chem. Sol. 15, 324 (1960)
- 25 Müller, G., Helbig, R.: J. Phys. Chem. Sol. (wird veröffentlicht)
- 26 Bräunlich, P., Kelly, P.: Phys. Rev. 1, 1596 (1970)
- 27 Schirmer, O. F.: J. Phys. Chem. Sol. 29, 1407 (1968)
- 28 Schneider, J., Schirmer, O. F.: Z. Naturforsch. 18a, 20 (1963)
- 29 Schirmer, O. F., Zwingel, D.: Sol. State Comm. (wird veröffentlicht)
- 30 Broser, I., Franke, K., Schulz, H.: 1967 Int. Conf. II-VI Compd.
Benjamin, New York, 1967
- 31 Mollwo, E., Pensl, G.: Z. Physik 228, 193 (1969)
- 32 Rössler, U.: Phys. Rev. 184, 733 (1969)

- 33 Patrick, L.: Phys. Rev. 117, 1439 (1960)
- 34 Williams, F.: J. Phys. Chem. Sol. 12, 265 (1960)
- 35 Williams, F.: phys. stat. sol. 25, 493 (1968); siehe auch frühere
Literatur
- 36 Otomoto, Y., Kusumoto, H.: Proc. Int. Conf. Budapest 1966,
Academiai Kiado, Budapest, 1968
- 37 Prener, J. S., Williams, F.: Phys. Rev. 101, 1427 (1956)
- 38 Henry, C. H., Faulkner, R. A., Nassau, K.: Phys. Rev. 183, 798 (1969)
- 39 Bjerum, N.: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. 7, 9 (1926)
- 40 Fuoss, M. R.: Trans. Farad. Soc. 30, 967 (1934)
- 41 Reiss, H., Fuller, C. S., Morin, F. J.: Bell Syst. techn. Journal
3, 535 (1956)
- 42 Reiss, H.: J. Chem. Phys. 25, 400 (1956)
- 43 Reiss, H.: J. Chem. Phys. 25, 408 (1956)
- 44 Riehl, N.: J. of Luminescence 1, 1 (1970)
- 45 Thomas, D. G., Hopfield, J. J., Augustyniak, W. M.: Phys. Rev. 140, 202 (1965)
- 46 Solbrig, Ch.: Z. f. Physik, 211, 429 (1968)
- 47 Helbig, R.: Private Mitteilung
- 48 Henry, C. H., Nassau, K., Shiever: Phys. Rev. Lett. 24, 15 (1970)
- 49 Mott, N. F., Twose, W. D.: Advanc. Phys. 10, 107 (1961)
- 50 Hung, C. S.: Phys. Rev. 79, 727 (1950)
- 51 Cinwell, E. M.: Phys. Rev. 103, 51 (1956)
- 52 Miller, A., Abrahams, E.: Phys. Rev. 120, 745 (1960)
- 53 Goede, O., Gutsche, E.: Journal of Lum. 1, 200 (1970)
- 54 Merz, J. L., Lynch, R. T.: Int. Conf. II-VI-Compds., Providence 1967
Benjamin, New York 1967
- 55 Hoogenstraaten, W.: Philips Res. Rept. 13, 515 (1958)
- 56 Ascarelli, G., Rodriguez, S.: Phys. Rev. 124, 1321 (1961)
- 57 Kubo, R., Toyozawa, Y.: Progr. of theor. Phys. 13, 160 (1955)
- 58 Gobrecht, H., Hofmann, D.: J. Phys. Chem. Sol. 27, 509 (1966)
- 59 Gobrecht, H., Hofmann, D.: Phys. kond. Mat. 5, 39 (1966)
- 60 Kelly, P., Bräunlich, P.: Phys. Rev. 1, 1587 (1970)

Lebenslauf

Am 12. April 1939 wurde ich als Sohn des Bau-Ingenieurs Jakob Zwingel und seiner Ehefrau Paula, geborene Niederholz, in Nürnberg geboren. In den Jahren 1946 - 1949 besuchte ich dort die Grundschule. Im Jahre 1949 trat ich in das Humanistische Gymnasium in Fürth (Bayern) über (das jetzige Heinrich-Schliemann-Gymnasium) und legte dort 1958 die Reifeprüfung ab. Mit dem Wintersemester 1958 begann ich das Studium der Physik an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg. Im Jahre 1961 legte ich dort die Diplom-Vorprüfung ab. Meine Diplomarbeit konnte ich am Institut für Angewandte Physik anfertigen und im Mai 1965 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab. Vom Juni 1965 bis zum August 1969 war ich am Institut für Angewandte Physik als wissenschaftliche Hilfskraft tätig, seitdem bin ich am selben Institut als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten angestellt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
